Galvanotechnisches Fachwissen

Von einem Autorenkollektiv

Federführung Dr.-Ing. Alexander Strauch

2., überarbeitete Auflage

Mit 96 Bildern, 59 Tabellen
und 10 Übersichten

VEB Deutscher Verlag
für Grundstoffindustrie,
Leipzig

Autorenkollektiv:

Ing.-Chem. Klaus Arnold, VEB Galvanotechnik Leipzig
Dipl.-Ing. Ök. Hans-Werner Böhm, VEB Kraftfahrzeuginstandsetzungswerk, Dresden
Dr.-Ing. Klaus Richter, VEB Galvanotechnik Leipzig
Dr.-Ing. Alexander Strauch, VEB Galvanotechnik Leipzig
Ing. Walter Theilig, VEB Galvanotechnik Leipzig

Gutachter:

Dr.-Ing. Werner Burkhardt, Leipzig
Dr. rer. nat. Claus Striegler, VEB Galvanotechnik Leipzig

ISBN 3-342-00196-3

2., überarbeitete Auflage
© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983
überarbeitete Auflage: © VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1987
VLN 152-915/35/87
Printed in the German Democratic Republic
Gesamtherstellung: VEB Druckerei "Thomas Müntzer" 5820 Bad Langensalza
Redaktionsschluß: 30.4.1986
LSV 3372
Bestell-Nr. 542 010 5
DDR 26,60 M

Vorwort zur 1. Auflage

Metallische Schichten mit definierten Eigenschaften für den Korrosionsschutz und andere funktionelle Zwecke lassen sich auf vielen Gebieten nur durch galvanotechnische Verfahren herstellen. Dazu gehören auch verschiedene Prozesse zur Oberflächenumwandlung, wie z. B. die Oxydation von Aluminium und die Chromatierung.

Die richtige Auswahl der Verfahren und Ausrüstungen erfordert Kenntnisse über die chemischen und elektrochemischen Grundlagen der Oberflächenbehandlung, die Elektrolyte, den technologischen Ablauf sowie über den Aufbau und die Funktion der technischen Ausrüstungen. Zur Qualitätssicherung gehört außerdem ein Grundwissen über Prüfmethoden für Elektrolyte und Schichten.

Die Nachfrage nach einem galvanotechnischen Fachbuch, das in kurzer und übersichtlicher Form die wichtigsten Grundlagen und Verfahren beschreibt und allen Interessenten durch den Buchhandel zugängig ist, führte, ausgehend vom "Lehrbuch für Galvaniseure", zur vorliegenden Ausgabe.

Das Buch enthält zahlreiche praktische Hinweise zum Ansatz und Betreiben der Elektrolyte, ausgewählte Typentechnologien, die Beschreibung von Prüfmethoden und technischen Grundausrüstungen. Es enthält alle notwendigen Informationen zum Gesundheits-, Arbeits- und Umweltschutz sowie im Anhang ein Verzeichnis wesentlicher Standards für die Galvanotechnik und die wichtigsten physikalischen Größen und Konstanten in Tabellenform.

Es soll ein Leitfaden und Nachschlagewerk für alle Galvanotechniker sein, die in der Produktion, Technologie, Forschung und Lehre tätig sind.

Darüber hinaus dient es allen Interessenten als Informationsquelle.

Die Autoren

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	**Bedeutung der Galvanotechnik**	17
2.	**Elektrochemische Grundlagen der Galvanotechnik**	19
2.1.	Elektrolyte	19
2.1.1.	Elektrolytische Dissoziation	19
2.1.2.	Säure - Base - Gleichgewichte	24
2.1.2.1.	Säure - Base - Theorien	24
2.1.2.2.	Wasser als Ampholyt	25
2.1.2.3.	pH-Wert	25
2.1.2.4.	Säurekonstante und Basekonstante	30
2.1.2.5.	Neutralisation	30
2.1.2.6.	Hydrolyse	30
2.1.2.7.	Pufferung	32
2.2.	Elektroden und Elektrodenreaktionen	32
2.2.1.	Elektrodenarten	33
2.2.2.	Katodenreaktionen	34
2.2.3.	Anodenreaktionen	35
2.2.4.	Elektrolysereaktionen	36
2.2.5.	Elektrophorese	37
2.3.	Elektrodenpotentiale und elektrochemische Spannungsreihe	37
2.3.1.	Potentialbildung	37
2.3.2.	Potentialmessung	39
2.3.3.	Potentialabhängigkeit und Potentialänderung	40
2.3.4.	Elektrochemische Spannungsreihe	42
2.4.	Polarisation und Überspannug	45
2.4.1.	Arten der Polarisation und Überspannung	45
2.4.2.	Elektrodenpolarisation und Gesamtüberspannung	47
2.4.3.	Wasserstoffüberspannung	48
2.4.4.	Polarisationsspannung	49
2.4.5.	Elektrolysespannung	50
2.5.	Elektrodenpotential - Stromdichte - Kurven	50
2.5.1.	Katodenpotential - Stromdichte - Kurven	51
2.5.2.	Katodenpotential - Stromdichte - Kurven mehrfacher Elektroden	52

		Seite
2.5.3.	Gleichzeitiges Entladen von Metall- und Wasserstoff-Ionen	55
2.5.4.	Galvanische Legierungsabscheidung	56
2.6.	Faradaysche Gesetze	57
2.6.1.	Elektrochemisches Äquivalent Ae	58
2.6.2.	Stoffmenge	59
2.6.3.	Schichtdicke	61
2.6.4.	Abscheidungsgeschwindigkeit	62
2.7.	Korrosion	62
2.7.1.	Korrosionsschäden	63
2.7.2.	Korrosionsursachen und Korrosionsmedien	63
2.7.3.	Korrosionsarten	64
2.7.4.	Korrosionsgrößen	66
2.7.5.	Korrosionsreaktionen und Korrosionsprodukte	67
2.7.6.	Kontaktkorrosion	68
2.7.7.	Korrosionsschutz	68
3.	**Verfahrenstechnische Grundlagen**	71
3.1.	Lösungen und Elektrolyte	71
3.1.1.	Wasser - Bedeutung des Wassers in der Galvanotechnik	71
3.1.1.1.	Wasserhärte und Enthärtung	72
3.1.1.2.	Vollentsalzung	73
3.1.2.	Lösungen	74
3.1.2.1.	Lösungsarten	74
3.1.2.2.	Chemisch-physikalische Stoffmengenbegriffe	75
3.1.2.3.	Konzentrationsmaße	76
3.1.2.4.	Dichte	78
3.1.2.5.	Richtlinien für das Herstellen von Lösungen	78
3.1.2.6.	Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt	79
3.1.2.7.	Mischungsrechnung	80
3.1.3.	Elektrolyte	81
3.1.3.1.	Elektrolytbestandteile	82
3.1.3.2.	Elektrolytverunreinigungen	83
3.1.3.3.	Elektrolytkorrektur	83
3.1.3.4.	Berechnen von Elektrolytansätzen und Elektrolytkorrekturen	84
3.1.3.5.	Elektrolytüberwachung	86
3.2.	Elektrolyteigenschaften	87
3.2.1.	Leitfähigkeit	87
3.2.2.	Stromausbeute	88
3.2.2.1.	Begriff der Stromausbeute	88
3.2.2.2.	Anodische und katodische Stromausbeute	89

		Seite
3.2.2.3.	Abhängigkeit der Stromausbeute	90
3.2.3.	Deckfähigkeit	90
3.2.4.	Streufähigkeit	91
3.2.4.1.	Primäre Stromdichteverteilung	92
3.2.4.2.	Sekundäre Stromdichteverteilung	93
3.2.4.3.	Einflüsse auf die Streufähigkeit	94
3.2.5.	Einebnung	94
3.3.	Schichteigenschaften	97
3.3.1.	Struktur	97
3.3.1.1.	Strukturtypen	97
3.3.1.2.	Einfluß der Elektrolytzusammensetzung und der Arbeitsbedingungen auf die Struktur	99
3.3.1.3.	Einfluß der Struktur auf die Schichteigenschaften	100
3.3.2.	Glanz	101
3.3.3.	Härte	102
3.3.4.	Verschleißfestigkeit	103
4.	**Prüfung der Elektrolyte und Schichten**	105
4.1.	Prüfung der Elektrolyte	105
4.1.1.	Grundlagen	105
4.1.2.	Kontrolle der Elektrolyt- und Elektrolyseparameter	105
4.1.2.1.	pH-Wert	105
4.1.2.2.	Dichte	108
4.1.2.3.	Oberflächenspannung	109
4.1.2.4.	Leitfähigkeit	109
4.1.2.5.	Temperatur	109
4.1.2.6.	Spannung, Stromstärke, Stromdichte	110
4.1.2.7.	Elektrizitätsmenge	110
4.1.3.	Analyse der Elektrolyte	110
4.1.3.1.	Probenahme	110
4.1.3.2.	Naßchemische Analysenmethoden	111
4.1.3.3.	Instrumentalanalysen	112
4.1.3.4.	Bestimmungsmöglichkeiten von Elektrolytzusätzen	114
4.1.4.	Physikalische und elektrochemische Prüfung der Elektrolyteigenschaften	114
4.1.4.1.	Abscheidungsprobe	114
4.1.4.2.	Bestimmung der Stromausbeute	116
4.1.4.3.	Bestimmung der Streufähigkeit (Makrostreufähigkeit)	118
4.1.4.4.	Bestimmung der Einebnung	119
4.2.	Prüfung der Schichten	121
4.2.1.	Bestimmung der Schichteigenschaften	121
4.2.1.1.	Duktilität und Festigkeit	121
4.2.1.2.	Innere Spannungen	122

		Seite
4.2.1.3.	Härte	124
4.2.1.4.	Elektrische Leitfähigkeit	126
4.2.1.5.	Hartfestigkeit	127
4.2.1.6.	Verschleißfestigkeit	128
4.2.1.7.	Glanz	129
4.2.2.	Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit	129
4.2.2.1.	Freibewitterung	130
4.2.2.2.	Korrosionsprüfung unter bestimmten Anwendungs- und Lagerungsbedingungen	130
4.2.2.3.	Kurzzeitkorrosionsprüfung	130
4.2.3.	Schichtdickenbestimmung	133
4.2.3.1.	Zerstörende Schichtdickenmeßmethoden	133
4.2.3.2.	Zerstörungsfreie Schichtdickenmeßmethoden	138
4.2.4.	Identifizierung des Schicht- bzw. Anodenmetalls	143
5.	**Oberflächenvorbehandlung und -nachbehandlung**	144
5.1.	Mechanische Verfahren	144
5.1.1.	Mechanische Vorbehandlung von Gestellteilen	144
5.1.1.1.	Verfahren	144
5.1.1.2.	Schleifmittel und ihre Korngrößen	145
5.1.1.3.	Poliermittel	146
5.1.1.4.	Pasten und Emulsionen für das Schleifen und Polieren	147
5.1.1.5.	Schleif- und Poliermittelträger	147
5.1.1.6.	Technologie	149
5.1.1.7.	Schleif- und Poliermaschinen	150
5.1.1.8.	Schleif- und Polierautomaten	153
5.1.2.	Mechanische Vorbehandlung von Kleinteilen	153
5.1.2.1.	Verfahren	154
5.1.2.2.	Schleif- und Polierkörper	155
5.1.2.3.	Schleif- und Polierlösungen	156
5.1.2.4.	Ausrüstungen zum Schleifen und Polieren von Kleinteilen	158
5.2.	Chemische und elektrochemische Verfahren	159
5.2.1.	Reinigen und Entfetten	159
5.2.1.1.	Grundlagen	159
5.2.1.2.	Reinigen und Entfetten mit organischen Lösemitteln	161
5.2.1.3.	Reinigen und Entfetten mit alkalischen Reinigern	163
5.2.1.4.	Elektrolytisches Entfetten	171
5.2.1.5.	Reinigen und Entfetten mit Ultraschall	175
5.2.1.6.	Handentfetten	177
5.2.2.	Beizen	178
5.2.2.1.	Beizen von Stahl in Säuren	178
5.2.2.2.	Beizen von Stahl in sauren Elektrolyten	183

		Seite
5.2.2.3.	Beizen von Stahl in wäßrigen, alkalischen Elektrolyten und Salzschmelzen	186
5.2.2.4.	Beizen von Gußeisen	189
5.2.2.5.	Beizen korrosionsbeständiger Stähle	190
5.2.2.6.	Beizen und Brennen von Kupfer und Kupferlegierungen	191
5.2.2.7.	Beizen von Aluminium und Aluminiumlegierungen	193
5.2.2.8.	Beizen von Zink, Zinn und Blei	194
5.2.2.9.	Regenerieren von Beizlösungen	195
5.2.3.	Beizentfetten	196
5.2.3.1.	Beizentfetten in sauren Lösungen	196
5.2.3.2.	Beizentfetten in alkalischen Lösungen	197
5.2.4.	Glänzen und Entgraten	198
5.2.4.1.	Elektrolytisches Glänzen und Entgraten	198
5.2.4.2.	Chemisches Glänzen	201
5.2.5.	Neutralisieren, Dekapieren	202
5.2.5.1.	Neutralisieren	202
5.2.5.2.	Dekapieren	203
5.2.6.	Spülen	204
5.2.6.1.	Ausschleppverluste	204
5.2.6.2.	Spülwasser	204
5.2.6.3.	Spülmethoden	205
5.2.6.4.	Berechnung der Konzentration von ausgeschlepptem Spülwasser	207
5.2.7.	Trocknen	208
5.2.7.1.	Trocknen von Gestellteilen	208
5.2.7.2.	Trocknen von Kleinteilen	209
5.2.8.	Entmetallisieren	210
6.	**Elektrolytische und chemische Metallabscheidung**	213
6.1.	Kupfer	214
6.1.1.	Eigenschaften	214
6.1.2.	Anwendungsgebiete	215
6.1.3.	Verfahrenstechnische Grundlagen	216
6.1.3.1.	Schwefelsaure Kupferelektrolyte	217
6.1.3.2.	Zyanidische Kupferelektrolyte	222
6.1.3.3.	Kupferdiphosphatelektrolyt	229
6.1.3.4.	Kupferfluoroboratelektrolyt	230
6.1.3.5.	Sonstige Kupferelektrolyte	231
6.2.	Nickel	231
6.2.1.	Eigenschaften	232
6.2.2.	Anwendungsgebiete	232
6.2.3.	Verfahrenstechnische Grundlagen	234
6.2.3.1.	Nickelsulfatelektrolyte	235
6.2.3.2.	Nickelsulfamatelektrolyt	247

		Seite
6.2.3.3.	Nickelfluoroboratelektrolyt	248
6.2.3.4.	Schwarznickelelektrolyt	249
6.3.	Chrom	250
6.3.1.	Eigenschaften	250
6.3.2.	Anwendungsgebiete	251
6.3.3.	Verfahrenstechnische Grundlagen	251
6.3.4.	Elektrolyte	258
6.3.4.1.	Ansatz der Chromelektrolyte	258
6.3.4.2.	Elektrolyt auf Basis Schwefelsäure	259
6.3.4.3.	Elektrolyt auf Basis Kieselfluorwasserstoffsäure	261
6.3.4.4.	Elektrolyt mit niedriger Chromsäurekonzentration	262
6.3.5.	Anoden	263
6.3.6.	Wartung und Regenierung der Chromelektrolyte	264
6.3.7.	Verchromungsverfahren	265
6.3.7.1.	Dekoratives Verchromen	265
6.3.7.2.	Technisches Verchromen	268
6.3.7.3.	Porösverchromung	273
6.3.7.4.	Schwarzverchromung	274
6.4.	Zink	274
6.4.1.	Eigenschaften	275
6.4.2.	Anwendungsgebiete	275
6.4.3.	Verfahrenstechnische Grundlagen	276
6.4.3.1.	Saure Zinkelektrolyte	279
6.4.3.2.	Alkalisch-zyanidische Zinkelektrolyte	280
6.4.3.3.	Alkalisch-zyanidfreie Zinkelektrolyte	285
6.4.3.4.	Schwachsaure Zinkelektrolyte	287
6.5.	Kadmium	290
6.5.1.	Eigenschaften	290
6.5.2.	Anwendungsgebiete	291
6.5.3.	Verfahrenstechnische Grundlagen	291
6.5.3.1.	Alkalisch-zyanidischer Kadmiumelektrolyt	292
6.5.3.2.	Saure Kadmiumelektrolyte	294
6.6.	Zinn	295
6.6.1.	Eigenschaften	296
6.6.2.	Anwendungsgebiete	297
6.6.3.	Verfahrenstechnische Grundlagen	297
6.6.3.1.	Saure Zinnelektrolyte	298
6.6.3.2.	Alkalischer Zinnelektrolyt	301
6.7.	Blei	304
6.7.1.	Eigenschaften und Anwendung	305
6.7.2.	Verfahrenstechnische Grundlagen	305
6.7.3.	Bleifluoroboratelektrolyt	305

		Seite
6.8.	Edelmetalle	306
6.8.1.	Silber	307
6.8.1.1.	Eigenschaften	307
6.8.1.2.	Anwendungsgebiete	307
6.8.1.3.	Elektrolyte	308
6.8.2.	Gold	310
6.8.2.1.	Eigenschaften	310
6.8.2.2.	Anwendungsgebiete	310
6.8.2.3.	Elektrolyte	311
6.8.3.	Rhodium	312
6.8.4.	Palladium	313
6.8.5.	Platin	313
6.9.	Legierungen	313
6.9.1.	Eigenschaften und Anwendungsgebiete	313
6.9.2.	Elektrolyttypen	315
6.9.3.	Anoden	316
6.9.4.	Ausgewählte Legierungselektrolyte	317
6.9.4.1.	Kupfer-Zink (Messing)	317
6.9.4.2.	Nickel-Eisen	318
6.9.4.3.	Zinn-Blei	320
6.10.	Chemische Metallabscheidung	322
6.10.1.	Verfahrenstechnische Grundlagen	322
6.10.2.	Reduktionsverfahren	322
6.10.2.1.	Nickel	324
6.10.2.2.	Kupfer	326
6.10.3.	Ionenaustauschverfahren	328
6.11.	Metallisieren von Plasten	329
6.11.1.	Verfahrenstechnische Grundlagen	329
6.11.2.	ABS-Polymerisate	330
6.11.2.1.	Zusammensetzung und Eigenschaften	330
6.11.2.2.	Vorbehandlung	331
6.11.2.3.	Lösungen und Arbeitsbedingungen zur Vorbehandlung	333
6.11.3.	Metallisierverfahren	334
6.11.3.1.	Leitschicht	334
6.11.3.2.	Elektrolytische Metallabscheidung	334
6.11.4.	Anwendungsgebiete der Plastmetallisierung	335
6.12.	Aluminium	336
7.	**Elektrolytische und chemische Oberflächenumwandlung**	338
7.1.	Oxydieren von Aluminium	338
7.1.1.	Chemisches Oxydieren	339
7.1.1.1.	Böhmit-Verfahren	339
7.1.1.2.	MBV-Verfahren	339

		Seite
7.1.2.	Elektrolytisches Oxydieren	340
7.1.2.1.	Verfahrenstechnische Grundlagen	340
7.1.2.2.	Werkstoffe	345
7.1.2.3.	Eigenschaften der Oxidschicht	346
7,1,2,4,	Oxydieren nach dem GS-Verfahren	350
7.1.2.5.	Oxydieren nach dem GSX-Verfahren	355
7.1.2.6.	Sonstige Anodisierverfahren	356
7.1.2.7.	Elektrolytische Färbeverfahren	357
7.1.2.8.	Oxydieren in Phosphorsäurelösung	357
7.2.	Phosphatieren	357
7.2.1.	Schichtbildung	358
7.2.2.	Eigenschaften der Phosphatschichten	359
7.2.3.	Phosphatierverfahren	360
7.3.	Oxydieren von Stahl	361
7.3.1.	Grundlagen	361
7.3.2.	Oxydieren in alkalischen Salzlösungen	362
7.3.3.	Oxydieren in alkalischen Salzschmelzen	363
7.4.	Chromatieren	364
7.4.1.	Grundlagen	364
7.4.2.	Schichtbildung	364
7.4.3.	Eigenschaften der Chromatschichten	365
7.4.4.	Chromatieren von Zink und Kadmium	366
7.4.5.	Chromatieren von Aluminium und seinen Legierungen	368
7.4.6.	Chromatieren von Kupfer, Kupferlegierungen und Silber	369
7.5.	Färben von Nichteisenmetallen	369
7.5.1.	Grundlagen	369
7.5.2.	Beispiele von chemischen Färbelösungen	370
7.5.3.	Elektrochemische Färbeverfahren	372
8.	**Technologien**	373
8.1.	Grundlagen	373
8.2.	Einflußfaktoren des Werkstücks auf die Technologie	373
8.3.	Ausgewählte Typentechnologien	374
8.3.1.	Vorbehandlung	374
8.3.2.	Elektrolytisches Abscheiden metallischer Schichten	375
8.3.3.	Metallisieren von ABS-Plasten	375
8.3.4.	Chemisches und elektrochemisches Erzeugen nichtmetallischer Schichten	375
9.	**Galvanoplastik**	406
9.1.	Definition und Aufgaben der Galvanoplastik	406
9.2.	Galvanoformung	406

		Seite
9.2.1.	Grundlagen	406
9.2.2.	Eigenschaften der Metallschichten für Galvanoformen	407
9.2.3.	Einsatzgebiete der Galvanoformung	408
9.3.	Elektrolytische Halbzeugfertigung	408
9.3.1.	Folien	408
9.3.2.	Siebe	409
9.4.	Überzugsgalvanoplastik	409
9.5.	Elektrolyte und Anwendungsgebiete	409
9.5.1.	Kupfer	409
9.5.2.	Nickel	410
9.5.3.	Eisen	411
9.5.3.1.	Eisenchloridelektrolyt	411
9.5.3.2.	Eisenfluoroboratelektrolyt	412
10.	**Grundausrüstungen**	414
10.1.	Apparative Grundausrüstungen	414
10.1.1.	Behälter	414
10.1.1.1.	Behälter aus Stahl	414
10.1.1.2.	Behälter aus Chromnickelstahl	415
10.1.1.3.	Behälter aus Plast	415
10.1.2.	Beheizung	417
10.1.2.1.	Beheizungsarten	418
10.1.2.2.	Heizeinrichtungen für Dampf und Heißwasser	419
10.1.2.3.	Elektrische Heizeinrichtungen	421
10.1.3.	Kühlung	422
10.1.4.	Elektrolyt- und Werkstückbewegung	424
10.1.5.	Filtereinrichtung	425
10.1.6.	Absaugeinrichtungen	428
10.2.	Elektrische Ausrüstungen	429
10.2.1.	Galvanikgleichrichter	429
10.2.2.	Umpoleinrichtungen	433
10.2.3.	Meßgeräte für Strom und Spannung	434
10.2.4.	Gleichstrom-Mengenmeßgeräte	435
10.2.5.	Temperaturregeleinrichtungen	437
10.2.6.	Füllstandsregelung	438
10.2.7.	pH-Wert-Regelung	439
10.3.	Galvanisiergestelle	440
10.3.1.	Gestellwerkstoff	440
10.3.2.	Gestellstruktur, Werkstückanordnung und Kontaktgabe	441
10.3.3.	Gestellisolierung	442
10.4.	Typische Galvanisierausrüstungen	443
10.4.1.	Galvanisieren von Kleinteilen	443

		Seite
10.4.2.	Galvanisieren von Gestellteilen	446
10.4.3.	Galvanisierautomaten	447
11.	**Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutz**	451
11.1.	Allgemeine Grundsätze	451
11.2.	Gesetzliche Bestimmungen	451
11.3.	Körperschutzmittel	453
11.4.	Gesundheits- und Körperpflege	454
11.5.	Schleifen und Polieren	455
11.6.	Umgang mit Chemikalien	455
11.6.1.	Organische Lösemittel	455
11.6.2.	Säuren	455
11.6.3.	Alkalische Lösungen	456
11.6.4.	Zyanidische Salze und Lösungen	456
11.6.5.	Chrom(VI)-salze und -lösungen	457
11.6.6.	Nickelelektrolyt	457
11.6.7.	Elektrolytproben	457
11.7.	Befähigungsnachweis für Giftbeauftragte	458
11,8.	Erste Hilfe	458
11.9.	Antihavarieordnung	460
12.	**Umweltschutz in der Galvanotechnik**	461
12.1.	Gesetzliche Bestimmungen	461
12.2.	Abstoffarme Technologien	461
12.2.1.	Umweltfreundliche Prozeßlösungen	461
12.2.2.	Spültechnik	462
12.2.3.	Rückgewinnung von Stoffen und Prozeßlösungen	462
12.3.	Methoden der Abwasserreinigung	463
12.3.1.	Behandlungsgrundsätze	463
12.3.2.	Chemische Behandlung verdünnter Abwässer	465
12.3.2.1.	Zyanidhaltige Abwässer	465
12.3.2.2.	Chromat- und chromsäurehaltige Abwässer	466
12.3.2.3.	Reinigung durch Ionenaustauschverfahren	466
12.3.2.4.	Saure oder alkalische Abwässer	468
12.3.2.5.	Entsorgung wäßriger Reiniger und organischer Lösemittel	468
12.3.3.	Schlußreinigung der Abwässer	468
12.3.4.	Chemische Behandlung von Konzentraten	469
	Anhang	470
	Sachwörterverzeichnis	503

1. Bedeutung der Galvanotechnik

Die Galvanotechnik ist ein Teilgebiet der technischen Elektrochemie. Sie umfaßt alle elektrochemischen und chemischen Verfahren der Metallabscheidung und Umwandlung von Metalloberflächen einschließlich der zugehörigen Prozesse für die Vor- und Nachbehandlung.
Ihren Namen erhielt sie nach dem italienischen Naturforscher LUIGI GALVANI (1737 bis 1798), der im Jahre 1786 durch eine zufällige Beobachtung den nach ihm benannten "Galvanismus" (Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie) entdeckte.
Der italienische Physiker ALESSANDRO VOLTA (1745 bis 1827) erklärte diese Entdeckung und entwickelte aus den Erkenntnissen die ersten "galvanischen Elemente".
Die großtechnische Anwendung der Galvanotechnik wurde jedoch erst durch den Bau von Dynamomaschinen (Gleichstromgeneratoren) möglich (SIEMENS 1867). Bis dahin entstanden z. B. folgende galvanische Verfahren:

- Vergolden von Medaillen, 1805 (BRUGNATELLI),
- Verkupfern mit schwefelsaurem Kupferelektrolyt und Abformen von Münzen und anderen Gegenständen, 1838 (JACOBI),
- Versilbern und Vergolden mit zyanidischen Elektrolyten, 1840 (WRIGHT),
- Verkupfern mit zyanidischem Elektrolyt, 1862.

Während in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts nur Schichten von Kupfer, Silber und Gold auf Schmuck und anderen Kunstgegenständen abgeschieden wurden, begann etwa um 1880 die systematische Entwicklung von Verfahren zum Schutz gegen das Rosten von Eisenwerkstücken. Die industrielle Nutzung erfolgte zum Teil erst später, da Metallsalze mit dem erforderlichen Reinheitsgrad (z. B. Nickelsalze) nicht zur Verfügung standen. Die großtechnische Einführung einiger wichtiger Verfahren zur elektrolytischen Metallabscheidung und Oberflächenumwandlung vollzog sich zwischen 1900 und 1930: z. B. Vernickeln 1900 bis 1930 (Glanznickel etwa 1930), Verbleien 1902, Vermessingen 1905, Phosphatieren 1909, elektrolytisches Oxydieren von Aluminium 1910, Verzinnen 1911, Verkadmen 1922, Verchromen 1924 und Verzinken 1926.
Im Verlauf der technischen Entwicklung haben die galvanischen Oberflächenschutzverfahren in immer mehr Bereichen der metallverarbeitenden Industrie Eingang gefunden und ständig an Bedeutung zugenommen, z. B.

- Fahrzeugindustrie,
- Elektrotechnik/Elektronik,

- Werkzeuge, Beschlagteile und Verbindungselemente,
- Polygrafie,
- Bauwesen (Aluminium-Fassadenelemente),
- Haushaltgeräte,
- Optik und Uhrenindustrie,
- Büromaschinen und Datenverarbeitungsanlagen,
- Flugzeug- und Raumfahrtindustrie,
- Spiel-, Kultur- und Modewaren.

Außerdem findet die Galvanotechnik in zunehmendem Maße in der Halbzeugindustrie Anwendung, z. B. beim

- kontinuierlichen Reinigen und Beschichten von Drähten und Bändern,
- Herstellen von Gieß-, Spritz- und Preßformen für Metalle und Plaste (Galvanoformung),
- kontinuierlichen Erzeugen von Folien und Sieben.

Von den galvanischen Schichten werden definierte physikalische und chemische Eigenschaften, z. B. für Korrosionsschutz, mechanische Beständigkeit und elektrische Leitfähigkeit gefordert. Vom Beschichten kleinster Teile für die Feinwerktechnik und Elektronik bis zur Oberflächenbehandlung großer Bauteile für den Maschinen- und chemischen Apparatebau sowie das Bauwesen sind in steigendem Umfange Sonderforderungen zu erfüllen.

Technologien zum Metallisieren von Plasten führen in vielen Industriezweigen zur rationellen Bauteilefertigung und zum Einsparen von Metallen.

In der Perspektive der Galvanotechnik bestehen u. a. Tendenzen, durch Kombination elektrochemischer Vorgänge mit anderen Behandlungsarten der Oberfläche neue Eigenschaften zu geben.
Die Entwicklung auf dem Fachgebiet Galvanotechnik trägt den Erfordernissen des technischen Fortschrittes Rechnung.
Das zeigt sich besonders im Einsatz von

- material- und energiesparenden Verfahren,
- umweltfreundlichen Elektrolyten,
- abstoffarmen Technologien und
- mikroelektronischen Bauelementen zur Prozeßsteuerung und -regelung.

2. Elektrochemische Grundlagen der Galvanotechnik

Die Galvanotechnik ist ein Anwendungsgebiet der Elektrochemie. Elektrochemische Vorgänge bilden die theoretischen Grundlagen für galvanische Verfahren.

2.1. Elektrolyte

Elektrolyte sind Stoffe, die in wäßriger Lösung, einigen anderen Lösemitteln oder im geschmolzenen Zustand teilweise oder vollständig in Ionen zerfallen (dissoziieren).

2.1.1. Elektrolytische Dissoziation

Die elektrochemischen Prozesse der Galvanotechnik basieren auf elektrolytischer Dissoziation. Die wesentlichsten wissenschaftlichen Grundlagen der Dissoziationstheorie entwickelte der schwedische Chemiker SVANTE ARRHENIUS (1887).

> Die elektrolytische Dissoziation ist der reversible (umkehrbare) Zerfall von Stoffen mit Ionenbeziehung oder stark polarisierter Atombindung in Lösungen oder Schmelzen in Kationen und Anionen.

Kationen sind positive, durch Elektronenabgabe entstandene Teilchen, die zur Katode (Minuspol) wandern. Dazu gehören

- alle Metall-Ionen Me^{n+}
- das Wasserstoff-Ion H^+
- positive Komplex-Ionen

Anionen sind negative, durch Elektronenaufnahme entstandene Teilchen, die zur Anode (Pluspol) wandern. Dazu gehören

- alle Säurerest-Ionen SR^{n-}
- das Hydroxid-Ion OH^-
- negative Komplex-Ionen

Ionenbildungsgleichungen drücken die Elektronenabgabe bzw. -aufnahme aus

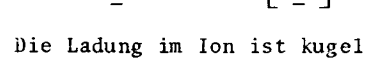
$$Na\cdot \longrightarrow Na^+ + e^- \qquad |\underline{\underline{Cl}}\cdot + e^- \longrightarrow \left[\,|\underline{\underline{Cl}}|\,\right]^-$$

2^+

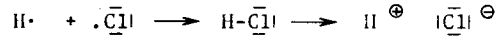
Außenelektronen sind durch Punkte (Einzelelektronen) oder Striche (Elektronenpaare) symbolisiert.
Die Ionenladung (Ionenwertigkeit) entspricht der Anzahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen, sie ergibt sich aus der Differenz zwischen Protonen- und Elektronenzahl.

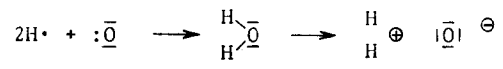
Teilchen:	Na-Atom	Na-Ion	Cl-Atom	Cl-Ion
Protonen:	11+	11+	17+	17+
Elektronen:	11-	10-	17-	18-
Ladung:	0	1+	0	1-

Die Ionenbeziehung ist die polare chemische Bindung, bei der die Bindungspartner ihre stabile Elektronenkonfiguration durch Elektronenabgabe bzw. -aufnahme (Ionenbildung) erreichen. Die entgegengesetzte elektrostatische Aufladung bedingt den Zusammenhalt der Verbindung.
Für Natriumchlorid wird folgende Bildungsgleichung formuliert.



Die Ladung im Ion ist kugelsymmetrisch verteilt, in jedem Ion existiert ein Ladungsschwerpunkt. Die Bindungskräfte haben keine räumliche Vorzugsrichtung, sie sind ungerichtet. Die Ionen binden mit gleicher Stärke benachbarte, entgegengesetzt geladene Ionen, es entsteht ein Ionengitter (Ionenkristall). Vertreter dieser Bindungsart sind Salze. Stoffe mit Ionenbeziehung bilden echte Elektrolyte, die Ionen existieren bereits im Feststoff.
Bei polarisierter Atombindung sind bindende Elektronenpaare infolge unterschiedlicher Kernladung der Bindungspartner verlagert. Es entstehen zwei Ladungszentren. Die Moleküle besitzen Dipolcharakter. Vertreter dieser Bindungsart sind Säuren und Wasser.





Die eingekreisten Ladungszeichen symbolisieren die partielle Ladung, im Molekül existieren noch keine Ionen. Stoffe mit stark polarisierter Atombindung bilden potentielle Elektrolyte, die Ionen entstehen unter dem Einfluß des Lösemittels.

Die Reaktion verläuft mit Protonenübergang (Protolyse). Die Wasserstoff-Ionen aus den Chlorwasserstoffmolekülen binden sich an Wassermoleküle und bilden Hydronium-Ionen (H_3O^+).

Der Dissoziationsvorgang der Salze in wäßriger Lösung läßt sich durch folgende Teilreaktionen beschreiben:

1. Hydratation

Die polarisierten Wassermoleküle werden elektrostatisch in das Ionengitter gezogen und lagern sich an.

2. Zerstörung des Ionenkristalles

Durch die Hydratation wird Energie (Hydrationsenthalpie) zur Überwindung der Gitterkräfte (Gitterenthalpie) freigesetzt. Die an- und eingelagerten Wasserdipolmoleküle schwächen die Anziehungskräfte zwischen den Ionen. Das Ionengitter zerfällt in Kationen und Anionen. Wassermoleküle bleiben den Ionen angelagert (Hydrat-Ionen).

Die Dissoziation von echten Elektrolyten in wäßriger Lösung verläuft als freiwilliger Vorgang; sie erfordert keine äußere Energiezufuhr.

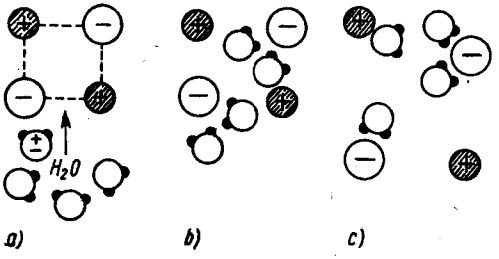


Bild 2.1
Dissoziationsvorgang
a) Ionenkristall und Wassermoleküle
b) Hydratation
c) Ionenbildung und Hydrat-Ionen

Die elektrolytische Dissoziation ist eine Gleichgewichtsreaktion mit der allgemeinen Dissoziationsgleichung

$$Kat \cdot An \rightleftharpoons Kat^+ + An^-$$

Der Doppelpfeil kennzeichnet die Reversibilität (Umkehrbarkeit). Der Zerfall der Verbindung in Ionen resultiert aus dem Streben der Atome nach stabilen Elektronenkonfigurationen und ist ein Ausdruck der dialektischen Ursache-Wirkung-Beziehung. Die Rückreaktion entspricht dem Prinzip der Ionenbeziehung. Säuren dissoziieren in Wasserstoff-Ionen und Säurerest-Ionen.

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Basen dissoziieren in Metall-Ionen und Hydroxid-Ionen.

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

Wasser dissoziiert in Wasserstoff-Ionen und Hydroxid-Ionen (vereinfacht).

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Salze dissoziieren in Metall-Ionen und Säurerest-Ionen.

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

$$Al_2(SO)_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

Mehrbasische Säuren, Hydrogensalze und Komplexverbindungen dissoziieren stufenweise.

1. $H2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$
2. $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$

1. $NaHSO_4 \rightleftharpoons Na^+ + HSO_4^-$
2. $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$

1. $Na_2[Cu(CN)_3] \rightleftharpoons 2Na^+ + [Cu(CN)_3]^{2-}$
2. $[Cu(CN)_3]^{2-} \rightleftharpoons Cu^+ + 3CN^-$

Das Anlagern von Wasser liefert Hydrat-Ionen.

$$Ni^{2+} + nH_2O \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_n]^{2+}$$

Das Hydrat-Ion des Wasserstoffs heißt Hydronium-Ion.

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

Die elektrolytische Dissoziation ist abhängig von der Konzentration, der Temperatur, der Art des Stoffes, der Art des Lösemittels und von gleichionigen Zusätzen. Lösungen sind inkompressibel, demzufolge ist die elektrolytische Dissoziation nicht druckabhängig. Der Umfang der Dissoziation wird durch die Größen Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante charakterisiert.

Der Dissoziationsgrad α ist das Verhältnis der dissoziierten Moleküle zur Gesamtzahl

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Moleküle}} \qquad (2.1)$$

Als Definitionsbereich gilt $0 < \alpha < 1$. Die Multiplikation mit 100% ergibt den prozentualen Dissoziationsgrad.
Der Dissoziationsgrad steigt mit zunehmender Verdünnung und mit zunehmender Temperatur. Die erhöhte Temperatur vergrößert die Bewegungsenergie der Teilchen, begünstigt den Zerfall der Verbindung und verbessert die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte.
Der Dissoziationsgrad ist bei definierter Konzentration (1 normal) und Temperatur (18 °C) ein Maß für die Stärke der Elektrolyte.

1	... 0,7	sehr stark
0,7	... 0,2	stark
0,2	... 0,01	mäßig stark
0,01	... 0,001	schwach
unter	0,001	sehr schwach

Die Dissoziationskonstante K_D ist das Verhältnis der dissoziierten Moleküle zu den undissoziierten.

$$K_D = \frac{\text{Anzahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Anzahl der undissoziierten Moleküle}} \tag{2.2}$$

Als Definitionsbereich gilt $0 < K_D < \infty$

Die Dissoziationskonstante ergibt sich aus dem Anwenden des Massenwirkungsgesetzes auf Dissoziationsreaktionen aus dem Produkt der Ionenkonzentration dividiert durch die Konzentration des undissoziierten Anteils.

$$K_D = \frac{c_{Kat^+} \cdot c_{An^-}}{c_{Kat \cdot An}} \tag{2.3}$$

Die Konzentration c wird hier als hinreichend angesehen, exakt ist die Aktivität a (wirksame Ionenkonzentration) einzusetzen, die über einen Aktivitätskoeffizienten $f < 1$ gemäß $a = f \cdot c$ der Konzentration proportional ist. Der Dissoziationsgrad ist mit der Dissoziationskonstante K_D bei stark verdünnten binären Elektrolyten über das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz verknüpft.

$$K_D = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \tag{2.4}$$

c Konzentration in mol/l

Stoffabhängigkeit und Lösemitteleinflüsse der elektrolytischen Dissoziation sind mit dem Coulombschen Gesetz zu erklären.

$$F \sim \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{e^+ \cdot e^-}{r^2} \tag{2.5}$$

Die bindende Kraft F ist proportional dem Produkt der Ladungen $e^+ \cdot e^-$ und umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes r der Ladungsschwerpunkte. Die Dielektrizitätskonstante ε kennzeichnet den Einfluß des Lösemittels. Je geringer die bindende Kraft ist, desto leichter dissoziiert die Verbindung. Wasser ist mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon = 81{,}6$) das beste Lösemittel für Stoffe mit Ionenbeziehung. Die unterschiedliche Stärke der Stoffe mit gleicher Ionenladung wird über den umgekehrt proportionalen Einfluß des Ionenradius auf die bindende Kraft begründet. Beim Vergleich zwischen Kalium- und Natriumchlorid folgt aus dem größeren Radius des Kaliums eine geringere Kraft im KCl; KCl dissoziiert leichter.

$$r_K > r_{Na} \quad \Longrightarrow \quad F_{KCl} < F_{NaCl} \quad \Longrightarrow \alpha_{KCl} > \alpha_{NaCl}$$

Die unterschiedliche Stärke der Stoffe mit verschiedener Ionenladung ergibt sich aus dem proportionalen Einfluß des Ladungsproduktes auf die bindende Kraft. Beim Vergleich zwischen Natrium- und Magnesiumchlorid folgt aus der kleineren Ionenladung des Natriums eine geringere Kraft im NaCl; NaCl dissoziiert leichter.

$$e_{Na^+} < e_{Mg^{2+}} \Longrightarrow \quad F_{NaCl} < F_{MgCl_2} \Longrightarrow \alpha_{NaCl} > \alpha_{MgCl_2}$$

Gleichionige Zusätze verringern die elektrolytische Dissoziation. Der Schwefelsäurezusatz zu einer Kupfersulfatlösung vergrößert die Sulfationenkonzentration und verlagert das chemische Gleichgewicht zur Seite des undissoziierten Kupfersulfates, die Kupfer-Ionenkonzentration wird verringert.

$$CuSO_4 \quad \underset{\longleftarrow}{\overset{c_{SO_4^{2-}} \uparrow}{\rightleftharpoons}} \quad Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Der elektrolytische Dissoziationsgrad beeinflußt Leitfähigkeit und Abscheidungsvorgänge in galvanischen Verfahrenslösungen.

2.1.2. Säure- - Base - Gleichgewichte

Zu den Elektrolyten gehören Säuren und Basen. Die saure bzw. basische (alkalische) Reaktion der Elektrolyte beeinflußt entscheidend die galvanotechnischen Prozesse.

2.1.2.1. Säure - Base - Theorien

Nach ARRHENIUS sind

- Säuren Stoffe, deren wäßrige Lösungen Wasserstoff-Ionen im Überschuß enthalten;

- Basen Stoffe, deren wäßrige Lösungen Hydroxid-Ionen im Überschuß enthalten.

Nach BRÖNSTED sind

- Säuren Stoffe, die Protonen abgeben können (Protonendonatoren);
- Basen Stoffe, die Protonen aufnehmen können (Protonenakzeptoren).

Die Säure - Base - Reaktion verläuft als Gleichgewichtsreaktion mit Protonenübergang (Protolyse).
Nach der BRÖNSTEDT-Theorie besteht in jeder Säure - Base - Reaktion ein funktioneller Zusammenhang korrespondierender Säure - Base - Paare.

Säure/Base	Säure Protonendonator		H^+ Proton	+ Base Protonenakzeptor
HCl/Cl^-	HCl	$\rightleftharpoons$	H^+	+ Cl^-
$Na^+ \cdot H_2O/NaOH$	$Na^+ \cdot H_2O$	$\rightleftharpoons$	H^+	+ $NaOH$

Stoffe, die sowohl Protonen abgeben als auch aufnehmen können, reagieren säure - base - amphoter. Es sind amphotere Elektrolyte (Ampholyte).

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

2.1.2.2. Wasser als Ampholyt

Wasser reagiert als Ampholyt. Im Protolysegleichgewicht des Wassers treten als korrespondierende Säure - Base - Paare Hydronium-Ionen mit Wassermolekülen bzw. Wassermoleküle mit Hydroxid-Ionen auf.

$$H_3O^+/H_2O \qquad H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$$

$$H_2O/OH^- \qquad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Wegen der Säure - Base - Reaktion des Wassermoleküls mit sich selbst wird die Reaktion als Autoprotolyse bezeichnet.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

2.1.2.3. pH-Wert

Die saure bzw. basische (alkalische) Reaktion der Elektrolyte wird durch den pH-Wert ausgedrückt. Der pH-Wert ist ein Maß für die Wasserstoff-Ionenkonzentration bzw. Hydronium-Ionenkonzentration.

Begriff und Definitionsgleichung lassen sich durch Anwenden des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytische Dissoziation des Wassers ableiten.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K_{D(H_2O)} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \qquad (2.6)$$

Für die Betrachtung werden hier die Konzentrationsbeziehung gegenüber der genaueren Aktivitätsabhängigkeit und die Wasserstoff-Ionenkonzentration gegenüber der elektrochemisch exakteren Hydronium-Ionenkonzentration als ausreichend angenommen. Für H^+ kann jeweils H_3O^+ eingesetzt werden.
Die Dissoziationskonstante K_D beträgt bei 25 °C $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ mol/l. Die Gleichgewichtskonzentration des Wassers wird wegen des verschwindend kleinen Wertes der Dissoziationskonstante der Anfangskonzentration gleichgesetzt. Die molare Konzentration des Wassers bei gerundeter Dichte ergibt sich aus molarer Masse und Volumen mit

$$c_{H_2O} = \frac{1\,000\ g/l}{18\ g/mol} = \frac{10^2}{1{,}8}\ mol/l$$

Einsetzen der Werte in Gl. (2.6) und Umformen liefert das Ionenprodukt des Wassers K_W bei 25 °C als Konstante.

$$K_W = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}\ mol^2/l^2 \qquad (2.7)$$

Die Beziehung gilt für Wasser und für wäßrige Lösungen.
Die Dissoziation des Wassers verläuft in gleichem Molverhältnis $c_{H^+} = c_{OH^-}$, eingesetzt in Gl. (2.7) entsteht eine quadratische Gleichung der Wasserstoff-Ionenkonzentration, die nach Radizieren und Logarithmieren des Zahlenwertes verallgemeinert die pH-Wert-Definition nach SÖRENSEN ergibt.

$$c^2_{H^+} = 10^{-14}\ mol^2/l^2$$

$$c_{H^+} = 10^{-7}\ mol/l$$

$$\lg c_{H^+} = -7$$

$$-\lg c_{H^+} = 7$$

Allgemein gilt:

$$pH = -\lg c_{H^+} \qquad (2.8)$$

Die verbale Definition lautet:

> Der pH-Wert ist der negative, dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Wasserstoff-Ionenkonzentration bzw. Hydronium-Ionenkonzentration.

Der Logarithmus ist ein Potenzexponent. Zu beachten ist, daß durch den negativen Exponenten bei steigendem pH-Wert die Wasserstoff-Ionenkonzentration abnimmt.
Aus dem pH-Wert ist die Reaktion der Lösung zu erkennen:

pH < 7 sauer,
pH = 7 neutral,
pH > 7 alkalisch (basisch).

Der pH-Wert hat wesentliche Bedeutung für die galvanische Verfahrenstechnik. Er beeinflußt

- Leitfähigkeit der Elektrolyte,
- Werkstofflöslichkeit oder -beständigkeit,
- elektrochemische Anodenlöslichkeit und Anodenpassivität,
- Mitabscheidung von Wasserstoff,
- Metallabscheidung und Schichteigenschaften,
- Hydrolyse von Metallsalzen,
- Ausfällen und Abscheiden basischer Verbindungen.

Die Symbolik pH entstammt der lateinischen Bezeichnung "potentia hydrogenii" (Wirksamkeit des Wasserstoffs).
Mit der Formelbeziehung Gl. (2.8) können pH-Wert und Wasserstoff-Ionenkonzentration wechselseitig berechnet werden. Die Umrechnung zwischen c_{H^+} und c_{OH^-} erfolgt über das Ionenprodukt des Wassers Gl. (2.7), das auch die Grenzen der funktionalen Beziehung festlegt.
Für ganzzahlige pH-Werte kann die H-Ionenkonzentration unmittelbar mit dem pH-Wert als negativer Potenzexponent zur Basis 10 angegeben werden.

Beispiel

pH = 4
$c_{H^+} = 10^{-4}$ mol/l

Bei dezimaler pH-Wert-Angabe ist die H-Ionenkonzentration logarithmisch zu berechnen. Dabei wird der negative Logarithmus in eine positive Mantisse mit negativer Kennziffer umgeformt und zur Mantisse ein einstelliger Numerus aus der Tabelle ermittelt, die negative Kennziffer liefert nach den Logarithmengesetzen für Produkte und Potenzen den Faktor mit der Zehnerpotenz.

Beispiel

$$pH = 4,3$$
$$-\lg c_{H^+} = 4,3$$
$$\lg c_{H^+} = -4,3 = 0,7000-5$$
$$c_{H^+} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Tabelle 2.1. pH-Wert-Skala

pH-Wert	Wasserstoff-Ionen-konzentration mol/l	Hydroxid-Ionen-konzentration mol/l	Reaktion
0	1	10^{-14}	
1	10^{-1}	10^{-13}	
2	10^{-2}	10^{-12}	stark sauer
3	10^{-3}	10^{-11}	
4	10^{-4}	10^{-10}	
5	10^{-5}	10^{-9}	schwach sauer
6	10^{-6}	10^{-8}	
7	10^{-7}	10^{-7}	neutral
8	10^{-8}	10^{-6}	
9	10^{-9}	10^{-5}	schwach alkalisch
10	10^{-10}	10^{-4}	
11	10^{-11}	10^{-3}	
12	10^{-12}	10^{-2}	stark alkalisch
13	10^{-13}	10^{-1}	
14	10^{-14}	1	

Die zugehörige OH-Ionenkonzentration wird aus umgestelltem Ionenprodukt berechnet mit Umformung der Zehnerpotenz.

$$c_{OH^-} = \frac{K_W}{c_{H^+}} = \frac{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{c_{H^+}} = \frac{10 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{c_{H^+}} \qquad (2.9)$$

Mit dem Wert der H-Ionenkonzentration aus vorstehender Beispielaufgabe folgt

$$c_{OH^-} = \frac{10 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Bei vorgegebener H-Ionenkonzentration wird der pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus berechnet durch Logarithmieren der Faktoren und anschließendes Multiplizieren mit -1.

Beispiel

$c_{H^+} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

$\lg c_{H^+} = \lg 5 + \lg 10^{-4} = \lg 5 - 4 \cdot \lg 10$

$\lg c_{H^+} = 0{,}6990-4$

$-\lg c_{H^+} \approx -0{,}7 + 4 \quad pH \approx 3{,}3$

pH-Werte von starken und schwachen Säuren und Basen hängen von deren Konzentration, Dissoziation und Temperatur ab. Die Stärke von Säuren und Basen wird durch Dissoziationsgrad α, Dissoziationskonstante K_D, Säurekonstante K_S bzw. Basekonstante K_B bei bestimmten Konzentrationen und Temperaturen angegeben.
Säure- und Basekonstanten sind identisch der Dissoziationskonstante.
Starke Säuren und Basen dissoziieren nahezu 100prozentig, ihre H-Ionen- bzw. OH-Ionenkonzentrationen entsprechen etwa der Normalität der Lösung, die pH-Werte können nach der vorher beschriebenen Weise berechnet werden.

Beispiel

0,01 N HCl $\xrightarrow{\alpha \approx 1}$ 0,01 N H^+ ... (N = normal)

$c_{H^+} = 0{,}01$ mol/l $= 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l

pH = 2

0,05 N NaOH $\xrightarrow{\alpha \approx 1}$ 0,05 N OH^- ...

$c_{OH^-} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$c_{H^+} = 2 \cdot 10^{-13}$ mol/l

$\lg c_{H^+} \approx 0{,}3 - 13$

$pH \approx 12{,}7$

Bei schwachen Säuren und Basen ist der Dissoziationsgrand in die Berechnung einzubeziehen.

Beispiel

0,01 N CH_3COOH $\xrightarrow{\alpha = 0{,}04}$ $0{,}04 \cdot 0{,}01$ N H^+

$c_{H^+} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Bei gegebener Dissoziationskonstante sind Ionenkonzentration und pH-Wert über die Gleichgewichtsbeziehung zu berechnen, wobei Gleichgewichtskonzentration für schwache Säuren und Basen gleich Anfangskonzentration c_o gesetzt werden kann. Bei einbasischen Säuren ist die H-Ionenkonzentration

durch ihr gleiches Molzahlenverhältnis zum Säurerest-Ion über eine Quadratwurzelbeziehung mit der Dissoziationskonstante verknüpft.

$$K_D = \frac{c_{H^+} \cdot c_{An^-}}{c_o} = \frac{c^2_{H^+}}{c_o}$$

$$c_{H^+} = \sqrt{K_D \cdot c_o} \qquad (2.10)$$

2.1.2.4. Säurekonstante und Basekonstante

Die Säurekonstante K_S und die Basekonstante K_B entsprechen der Dissoziationskonstante für diese Stoffe und kennzeichnen die Stärke der Säure bzw. Base:

über		1	sehr stark,
1	...	$1 \cdot 10^{-4,5}$	stark,
$1 \cdot 10^{-4,5}$	...	$1 \cdot 10^{-9}$	mittelstark,
$1 \cdot 10^{-9}$	...	$1 \cdot 10^{-14}$	schwach,
unter		$1 \cdot 10^{-14}$	sehr schwach.

2.1.2.5. Neutralisation

Die Neutralisation ist eine Säure-Base-Reaktion, bei der Wasserstoff-Ionen bzw. Hydronium-Ionen mit Hydroxid-Ionen unter Bildung von Wasser reagieren.

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\ H_2O$$

In der Galvanotechnik hat die Neutralisation Bedeutung für

- Zwischenbehandlungen,
- pH-Wert-Korrektur,
- Abwasserbehandlung,
- Neutralisationstitration.

2.1.2.6. Hydrolyse

Wäßrige Salzlösungen können entsprechend dem Basecharakter der enthaltenen Metall-Ionen bzw. Säurecharakter ihrer Anionen sauer, neutral oder basisch reagieren. Die Reaktion des Salzes mit Wasser zu Säure und Base heißt Hydrolyse. Sie entspricht der Umkehrung der Neutralisation. Es ist eine Gleichgewichtsreaktion, deren Gleichgewichtslage vom Dissoziationsgrad der Hydroxide und Säuren beeinflußt wird.

Salz + Wasser $\underset{\text{Neutralisation}}{\overset{\text{Hydrolyse}}{\rightleftharpoons}}$ Hydroxid + Säure

Salze starker Basen und schwacher Säuren reagieren basisch. Das Entstehen einer schwachen, gering dissoziierten Säure verlagert das Hydrolysegleichgewicht nach der Seite der Endstoffe, die Dissoziation des Wassers wird begünstigt, die Konzentration freier Hydroxid-Ionen überwiegt.

Beispiel: Natriumkarbonat

Na_2CO_3 hydrolysiert zu starker Base und schwacher Säure.

$$Na_2CO_3 + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ NaOH + H_2CO_3$$

Die Ionengleichung verdeutlicht den Reaktionsablauf.

$$2\ Na^+ + CO_3^{2-} + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Na^+ + 2\ OH^- + H_2CO_3$$

In der Ionengleichung werden nur stark dissoziierende Reaktionspartner in Ionenschreibweise formuliert.
Eine 1 M Na_2CO_3-Lösung hat den pH-Wert 12,2 (1 M = 1 molar).
Salze schwacher Basen und starker Säuren reagieren sauer. Die Hydrolysereaktion kann der basischen Variante analog begründet werden.

Beispiel: Aluminiumchlorid

$AlCl_3$ hydrolysiert zu schwacher Base und starker Säure.

Der pH-Wert der 1 M $AlCl_3$-Lösung beträgt 2,4.

$$AlCl_3 + 3\ H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3\ HCl$$

$$Al^{3+} + 3Cl^- + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3\ H^+ + 3\ Cl^-$$

Salze starker Basen und starker Säuren hydrolysieren nicht, ihre wäßrigen Lösungen reagieren neutral. Die Dissoziation der Reaktionsprodukte liefert freie H-Ionen und OH-Ionen, die ihrerseits das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe als Neutralisationsreaktion zum kaum dissoziierten Wasser verlagern.

Beispiel: Natriumchlorid

NaCl hydrolysiert nicht. Der pH-Wert wäßriger NaCl-Lösungen liegt bei 7.

$$Na^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^-$$

Salze schwacher Basen und schwacher Säuren hydrolysieren mit einer der stärker dissoziierenden Komponente entsprechenden Reaktion.

2.1.2.7. Pufferung

Manche Lösungen ändern ihren pH-Wert bei Säure- oder Laugezugabe kaum. Es sind Pufferlösungen. Sie enthalten Puffersubstanzen oder Puffergemische. Dazu gehören:

- Borsäure H_3BO_3,
- Borsäure-Borat-Puffer,
- Natriumethanat CH_3COONa (Na-Azetat),
- Ethansäure-Ethanat-Puffer (Essigsäure-Azetat-Puffer).

> Pufferung ist die Eigenschaft einiger Substanzen, Gemische und Lösungen, auf Säure- oder Laugezugabe in bestimmten Bereichen mit kaum merklicher pH-Wert-Änderung zu reagieren.

Die Pufferwirkung beruht auf einer wasserstoffionenabhängigen Gleichgewichtsverlagerung. Unter dem Einfluß von Säure- bzw. Basezusatz werden H-Ionen gebunden oder nachgeliefert, die wirksame Wasserstoff-Ionenkonzentration wird kaum verändert, der pH-Wert bleibt konstant.

Beispiel: Ethansäure/Natriumethanat

Bei Säurezugabe werden die H-Ionen von Ethanat-Ionen zu undissoziierten Ethansäuremolekülen gebunden.

$$CH_3COONa \rightleftharpoons Na^+ + CH_3COO^-$$

$$CH_3COO^- + H^+ \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOH$$

Die Basezugabe drängt die Hydrolyse des Ethanats zurück und fördert die Dissoziation der Ethansäure, entstehende H-Ionen neutralisieren die zugesetzten OH-Ionen.

$$CH_3COO^- + Na^+ + H_2O \overset{+OH^-}{\rightleftharpoons} CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

2.2. Elektroden und Elektrodenreaktionen

Elektroden übernehmen die Stromzuführung oder -ableitung in Elektrolysezellen und galvanischen Elementen.
Bei Elektrolyse erzwingt elektrische Energie den Ablauf chemischer Reaktionen. Im galvanischen Element liefern freiwillig ablaufende chemische Reaktionen elektrische Energie.
Elektrodenreaktionen sind elektrochemische Vorgänge zwischen den Bestandteilen der beiden Phasen einer Elektrode mit Übergang elektrischer Ladung.
Primärreaktionen bezeichnen die unmittelbar auf die Stromwirkung zurück-

zuführenden Elektrodenvorgänge. Die sich anschließenden chemischen Umsetzungen sind Sekundärreaktionen. Dabei reagieren die Primärprodukte

- mit sich selbst zu Molekülen oder Kristallen,
- mit dem Elektrodenmaterial,
- mit Elektrolytbestandteilen.

Die Ionen gelangen zur Elektrode durch

- Überführung (Teilchentransport im elektrischen Feld),
- Diffusion (Teilchentransport durch Konzentrationsausgleich),
- Konvektion (Teilchentransport durch Temperaturausgleich).

2.2.1. Elektrodenarten

Elektroden sind im engeren Sinn die in Elektrolyte eintauchenden Formtypen (Platten, Stäbe u. a.) aus Metallen oder Kohle, die die Stromzuführung bzw. -ableitung übernehmen.
Elektroden erster Art sind einfache Kombinationen Metall/Elektrolyt (Metall-/Metall-Ionen-Elektrode). Elektroden zweiter Art umfassen die Anordnung schwerlöslicher Verbindungen in gleichionigen Lösungen, z. B. Kalomel-Elektrode (Hg_2Cl_2/KCl).
Die Elektrode wird als einfach bezeichnet, wenn an ihr nur eine Elektrodenreaktion abläuft. Eine mehrfache Elektrode liegt vor, wenn an ihr gleichzeitig mehrere Reaktionen stattfinden (z. B. bei Mitabscheidung von Wasserstoff und bei Legierungsabscheidung).
Die Elektrode, an der eine Elektronenaufnahme (Reduktion) erfolgt, heißt Katode. Sie ist in der Elektrolysezelle Minuspol, aber im galvanischen Element Pluspol. Die Polbezeichnung wird immer auf die Spannungsquelle bezogen. Die Gegenelektrode zur Katode ist die Anode. An der Anode werden Elektronen abgegeben (Oxydation). Sie bildet in der Elektrolysezelle den Pluspol.
Hinsichtlich des Elektrolyseverhaltens werden reversible und irreversible sowie polarisierbare und unpolarisierbare Elektroden unterschieden. An reversiblen Elektroden stellt sich das Gleichgewicht beim Übergang von Ladungsträgern zwischen den Phasen ungehemmt ein. An irreversiblen Elektroden treten Hemmungserscheinungen auf (Überspannung). Polarisierbare Elektroden verändern sich bei Stromdurchgang (Polarisation). An unpolarisierbaren Elektroden setzt bereits bei kleinen Werten der angelegten Spannung der Stromfluß ein.
Weitere Elektrodenbezeichnungen ergeben sich aus der Art des Elektrodenmaterials, der Elektrodenform oder dem Verwendungszweck.

2.2.2. Katodenreaktionen

Katodenreaktionen sind bei Elektrolyse am Minuspol unter Elektronenaufnahme (Reduktion) ablaufende Primärvorgänge und die an der Elektrode sekundär folgenden Umsetzungen.

Primäre Katodenreaktionen sind

- Entladen von Metall-Ionen

  $Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu$

- Reduktion von Metall-Ionen zu einer niedrigeren Oxydationsstufe (Ionenumladung)

  $Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$

- Entladen von Hydrat-Ionen

  $[Ni(H_2O)_n]^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Ni + n\ H_2O$

- Wasserstoffentwicklung durch Entladen von Wasserstoff-Ionen (saure Lösung)

  $H^+ + e^- \longrightarrow H$

- Wasserstoffentwicklung aus Wasser (alkalische Lösung)

  $H_2O + e^- \longrightarrow H + OH^-$

- Metallabscheidung aus Komplex-Ionen

  $[Cu(CN)_3]^{2-} + e^- \longrightarrow Cu + 3\ CN^-$

Die unmittelbare Metallabscheidung aus negativen Komplex-Ionen erscheint zunächst widersprüchlich ihrer Anziehung bzw. Überführung zur negativ polarisierten Katode. Die äußerst geringe Dissoziation von Komplexsalzen in ihrer zweiten Stufe liefert aber nur unzureichend freie Metall-Ionen für eine direkte katodische Abscheidung. Negative Komplex-Ionen und hydratisierte Moleküle gelangen durch Diffusion und Konvektion zur Katode und richten sich im Katodenfilm entsprechend ihrer partiellen Ladungen aus. Die reduzierbaren Bestandteile solcher Ionen oder Moleküle können durch Elektronenaufnahme unmittelbar katodisch abgeschieden werden.

Bei primären Katodenreaktionen werden

- Kationen entladen (neutralisiert),
- Kationen teilweise reduziert,
- Anionen gebildet.

Als Sekundärreaktionen der Wasserstoffabscheidung sind möglich:

- Diffusion von atomarem Wasserstoff in das Elektrodenmaterial,
- Reduktion dünner Oxidschichten,
- Bildung von molekularem Wasserstoff H_2 (Rekombination).

Bei der Metallabscheidung wird sekundär das Kristallgitter gebildet.

2.2.3. Anodenreaktionen

Anodenreaktionen sind Oxydationsvorgänge am Pluspol einer Elektrolysezelle. Primäre Anodenreaktionen verlaufen unter Elektronenabgabe. Hinsichtlich elektrochemischer Wirksamkeit sind Reaktionen an aktiven (löslichen) und passiven (unlöslichen) Anoden zu unterscheiden. An aktiven Anoden entstehen durch Elektronenabgabe Metall-Ionen. Dabei werden mehrwertige Metalle vorzugsweise in ihrer niedrigsten Oxydationsstufe gelöst (energieärmere Reaktion).
Die Anodenpassivität erschwert oder verhindert das elektrochemische Lösen des Metalls. Sie ist abhängig von

- Art, Gefüge, Form, physikalischer und chemischer Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode,
- Art und Temperatur des Elektrolyts,
- Elektrolytzusätzen,
- Anodenstromdichte.

Primäre Anodenreaktionen können umfassen:

- Entstehen von Metall-Ionen

  $Cu \longrightarrow Cu^{+} + e^{-}$

- Oxydation von Metall-Ionen zu höherer Oxydationsstufe

  $Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + e^{-}$

- Oxydation von Komplex-Ionen

  $[Sn(OH)_4]^{2-} + 2\ OH^{-} \longrightarrow [Sn\ (OH)_6]^{2-} + 2\ e^{-}$

- Sauerstoffentwicklung aus Hydroxid-Ionen (alkalische Lösung)

  $2\ OH^{-} \longrightarrow H_2O + O + 2e^{-}$

- Sauerstoffentwicklung aus Wasser unter dem Einfluß von Anionen (saure Lösung)

  $H_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2SO_4 + O + 2e^{-}$

- Entladen nichtkomplexer Anionen (leicht entladbare Halogenid-Ionen)

  $Cl^{-} \longrightarrow Cl + e^{-}$

Komplexe Anionen, dazu gehören auch alle sauerstoffhaltigen Säurerest-Ionen, sind schwer entladbar.

Sekundäre Anodenreaktion sind:

- Hydratisierung von Metall-Ionen

  $Cu^{2+} + H_2O \longrightarrow [Cu(H_2O)]^{2+}$

3^{+}

- Gleichgewichtsreaktion der anodisch entstandenen Metall-Ionen mit Anionen der Lösung (Umkehrung der Dissoziation)

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CuSO_4$$

- Bilden von molekularem Sauerstoff

$$O + O \longrightarrow O_2$$

- Oxydation des Elektrodenmaterials

$$Cu + O \longrightarrow CuO$$

- Oxydation von Elektrolytbestandteilen

Zu den sekundären Oxydationsreaktionen sind auch die Umsetzungen mit elektronegativen Elementen im Sinne des erweiterten Oxydationsbegriffes zu rechnen. Sauerstoff kann wegen seines relativ großen Atomradius nicht in das Elektrodenmaterial eindringen. Primäre und sekundäre Reaktionen werden mitunter mit einer Gesamtreaktion angegeben.

2.2.4. Elektrolysereaktionen

Elektrolysereaktionen umfassen die Vorgänge an Katode und Anode einer Elektrolysezelle mit ausgeglichenem Verhältnis der aufgenommenen und abgegebenen Elektronen. Sie werden mit einem System von Reaktionsgleichungen belegt oder in einem Elektrolyseschema angeordnet.
Die Hauptreaktionen der Elektrolyse einer Kupfer(II)-sulfatlösung mit Kupferanoden können nach folgendem System dargestellt werden:

1. Dissoziation	$CuSO_4$	$\rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$
2. Katodenreaktion	$Cu^{2+} + 2e^-$	$\longrightarrow Cu$
3. primäre Anodenreaktion	Cu	$\longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
4. sekundäre Anodenreaktion	$Cu^{2+} + SO_4^{2-}$	$\rightleftharpoons CuSO_4$

Das elektrochemische System wird mit einer Phasenanordnung symbolisiert: $Cu/Cu^{2+}/CuSO_4/Cu^{2+}/Cu$. Bild 2.2 zeigt das Elektrolyseschema in Zellendarstellung und im Kreisprozeß.

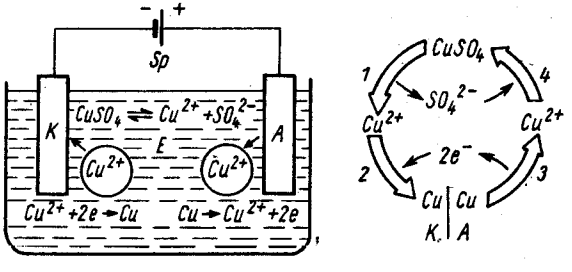


Bild 2.2
Elektrolyseschema für $CuSO_4$-Elektrolyse mit Cu-Anode
Sp Spannungsquelle
E Elektrolyt
K Katode
A Anode
1 Dissoziation
2 Katodenreaktion
3 primäre Anodenreaktion
4 sekundäre Anodenreaktion

Einige technische Elektrolysen verlaufen im Diaphragmaverfahren. Das Diaphragma ist eine poröse Scheidewand; es trennt Katoden- und Anodenraum, ermöglicht Stromfluß, aber verhindert Ionendurchgang (außer H^+) und unterbindet Sekundärreaktionen zwischen anodisch und katodisch entstandenen Produkten. Als Diaphragma wirken mitunter auch orientierte Molekülschichten an Elektroden (Elektrodenfilme).

2.2.5. Elektrophorese

An Elektroden können sich nichtionische, kolloide Teilchen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes elektrophoretisch ablagern. Die Elektrophorese ist das Bewegen und Absetzen polarisierter Kolloide im elektrischen Feld einer Lösung nach elektrostatischen Gesetzen. Polarisierte Kolloide besitzen partielle Ladungen, sie entstehen durch Adsorption von Ionen oder Dipolmolekülen. Die Kataphorese stellt die elektrophoretische Teilreaktion des Absetzens kationenaktiver (elektropositiv aktivierter) Kolloide an der Katode dar. An der Anode lagern sich anionenaktive (elektronegativ aktivierte) Kolloide ab (Anaphorese). Elektrophoretische Vorgänge treten auf bei der Elektrotauchlackierung, bei elektrochemischen Reinigungsprozessen und als erwünschte oder ungewollte Begleiterscheinungen galvanischer Verfahren. Kataphoretisch können z. B. organische Glanzbildner bei galvanischer Metallabscheidung abgelagert werden.

2.3. Elektrodenpotentiale und elektrochemische Spannungsreihe

Metalle besitzen unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften, die sich aus ihren Elektrodenpotentialen erklären lassen.

> Das Elektrodenpotential ist ein Ausdruck für die Lage des chemischen Gleichgewichtes beim Übergang von Ladungsträgern an der Phasengrenze von Elektroden.

Das Potential hat das Symbol ε und die Einheit V (Volt).

2.3.1. Potentialbildung

Potentiale der Metall/Metall-Ionen-Elektrode entstehen aus der Gleichgewichtsreaktion der Lösungstendenz des Metalls gegenüber der Abscheidungstendenz der Metallsalzlösung. Die Teilvorgänge werden auf die Richtung des Ionenüberganges bezogen.
Beim Lösen entstehen positive Metall-Ionen unter Elektronenabgabe

$$Me \longrightarrow Me^{n+} + n\, e^-$$

Die Elektronen verleihen dem Metall eine negative Ladung.
Dieser Vorgang ist materialabhängig.
Die Abscheidungstendenz resultiert aus dem Verdünnungsbestreben der Metallsalzlösung durch Ionenabgabe. Der Metall-Ionenüberschuß an der Phasengrenze bewirkt positive Ladung. Die Abscheidungstendenz nimmt mit erhöhter Konzentration und steigender Temperatur zu. Diese Einflüsse sind beim Eintauchen von Eisen in Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentrationen und Temperaturen zu erkennen.
Metall-Ionen bilden mit Elektronen und angelagerten Wassermolekülen an der Phasengrenze eine elektrochemische Doppelschicht (Helmholtzsche Doppelschicht). Die Elektronen befinden sich unmittelbar an der Phasengrenze und lagern nach elektrostatischen Gesetzen Metall-Ionen und gerichtete Wassermoleküle an. An der Phasengrenze entsteht zwischen Metall und Lösung eine elektrische Spannung (Potential). Die Doppelschicht hat etwa die Dicke des Durchmessers eines Hydrat-Ions.

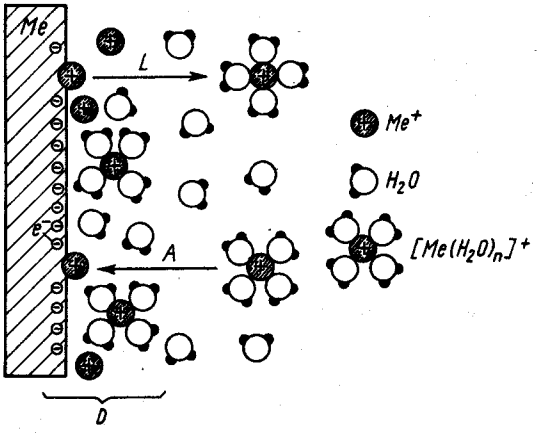


Bild 2.3
Potentialbildung an einer Metall/Metall-Ionen-Elektrode mit elektrochemischer Doppelschicht
Me Metall
Me^+ Metall-Ion
e^- Elektron
H_2O Wasser-Dipolmolekül
L Lösungsvorgang
A Abscheidungsvorgang
D elektrochemische Doppelschicht
$[Me(H_2O)_n]^+$ hydratisiertes Metall-Ion

Das Potential entspricht einem eingestellten Gleichgewicht. Das Gleichgewicht stellt sich von beiden Seiten ein. Wird es durch den Lösungsvorgang erreicht, so entsteht ein Lösungspotential (negativ). Erfolgt die Einstellung über den Abscheidungsvorgang, liegt ein Abscheidungspotential (positiv) vor.
Für den Elektrodenpotentialbegriff sind auch die Ausdrücke Ruhepotential, Gleichgewichtspotential, Galvanispannung und Nullpotential üblich. Das Ruhepotential schließt an polarisierten Elektroden (s. Abschn. 2.4.) die Abweichung vom Gleichgewichtspotential ein. Bei der Elektrolyse bezeichnen die Begriffe Lösungspotential und Abscheidungspotential die Fremdspannungsbeträge für anodisches Lösen bzw. katodisches Abscheiden von Metall-Ionen.

Das Elektrodenpotential in 1 M Lösung bei einer Temperatur von 25 °C heißt Standardpotential (Symbol ε^{o}).

2.3.2. Potentialmessung

Elektrodenpotentiale können nur gegenüber Bezugselektroden gemessen werden. NERNST schlug als Bezugselektrode die Standardwasserstoff-Elektrode (Bild 2.4) vor und legte für sie das Potential $\varepsilon^{o}_{H} = \pm 0$ V fest. Diese Elektrode enthält 1 M Salzsäure, das entspricht der Wasserstoff-Ionenkonzentration c = 1 und damit dem Standardpotential des Wasserstoffs. Für praktisches Messen eignet sich besser die Kalomel-Elektrode (Bild 2.5). Sie enthält mit Hg_2Cl_2 (Kalomel) überschichtetes Quecksilber und gesättigte Kaliumchloridlösung. Ein Platindraht übernimmt die Potentialableitung. Ihr Standardpotential gegenüber der Standardwasserstoff-Elektrode beträgt bei 25 °C + 0,268 V.

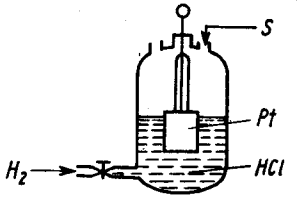


Bild 2.4
Standardwasserstoff-Elektrode
H_2 Wasserstoff
Pt Platin
S Stromschlüssel
HCl 1 N Chlorwasserstoffsäure

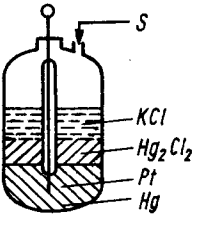


Bild 2.5
Kalomel-Elektrode
Hg Quecksilber
Pt Platindraht
Hg_2Cl_2 Quecksilber(I)-chlorid-Paste
KCl gesättigte Kaliumchloridlösung
S Stromschlüssel

Gemessene Potentialwerte sind mit Bezugselektrode anzugeben oder auf das Potential des Wasserstoffs umzurechnen.
Die Meßanordnung besteht aus dem elektrolytischen Teil (elektrolytische Meßkette) und dem elektrischen Teil. Die elektrolytische Meßkette (Bild 2.6) umfaßt die Meßelektrode (Metall in Metallsalzlösung), Stromschlüssel und Bezugselektrode. Stromschlüssel übernehmen die elektrolytische Verbindung der beiden Halbelemente. Es sind mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllte Glasrohre. Der elektrolytische Übergang zur Meßelektrode erfolgt über eine Kapillare (HABER-LUGGIN-Kapillare). Für die erforderliche konstante Temperatur wird die Meßkette in einem Wasserbad angeordnet und thermostatiert. Die Meßkette ist eine leistungsschwache Spannungsquelle. Die Spannung (EMK) wird mit Kompensationsschaltung nach POGGEN-

DORF (Bild 2.7) stromlos gemessen. Von einer Hilfsspannungsquelle wird über ein Potentiometer (Spannungsteiler) eine regulierbare Spannung abgegriffen und der Meßspannung entgegengeschaltet. Bei Ausgleich (Kompensation) zeigt das Galvanometer Null an, die Meßspannung wird am Voltmeter abgelesen. Spezielle Meßverstärker enthalten die elektrische Einrichtung für Potential- und elektrometrische pH-Wert-Messung (s. Abschnitt 4.).

pH-Werte können für viele Anwendungszwecke elektrometrisch mit der Glaselektrode gemessen werden. Die Glaselektrode ist eine dünnwandige, membranartige, mit definierter Pufferlösung gefüllte Glaskugel, die beim Eintauchen in die zu untersuchende Lösung eine Potentialdifferenz erzeugt. Die Glaselektrode wird mit einer Kalomel-Elektrode zur Potentialableitung kombiniert.

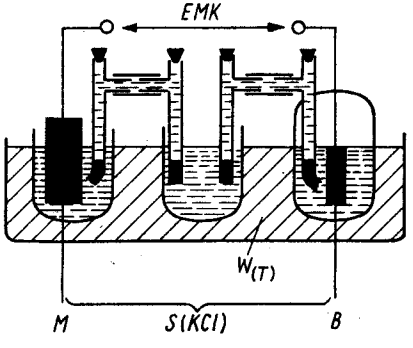


Bild 2.6
Elektrolytische Meßkette
M Meßelektrode
B Bezugselektrode
S(KCl) Stromschlüssel mit gesättigter Kaliumchloridlösung
W_T Wasserbad mit konstanter Temperatur

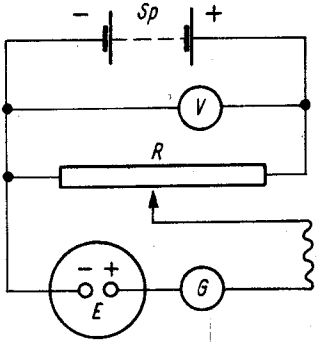


Bild 2.7
Kompensationsschaltung nach POGGENDORF
Sp Hilfsspannungsquelle
G Galvanometer
R Widerstand als Spannungsteiler
E elektrolytische Meßkette
V Voltmeter

2.3.3. Potentialabhängigkeit und Potentialänderung

Das Potential von Metall/Metall-Ionen-Elektroden hängt ab von der

- Art und Oxydationsstufe des Metall-Ions,
- Konzentration und Temperatur der Lösung.

Für das quantitative Zusammenwirken der Faktoren, die Lösungs- bzw. Abscheidungsvorgänge beeinflussen, fand NERNST eine Beziehung zum Potential.

$$\varepsilon = - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{k_1}{k_2 \cdot c} \qquad (2.11)$$

In dieser modifizierten Form der Nernstschen Gleichung bedeuten

R	allgemeine Gaskonstante	R = 8,314 VAs/mol·K
F	Faradaysche Konstante	F = 96493 As/mol
z	Oxydationsstufe	
T	absolute Temperatur in K	T = 273 + ϑ; ϑ in °C
k_1	Stoffkonstante für das Lösungsbestreben des Metalls	
k_2	Stoffkonstante für das Abscheidungsbestreben der Lösung	
c	Konzentration der Lösung	

Die Gleichung wird vereinfacht durch Einsetzen der Werte für R und F sowie Umformen des natürlichen Logarithmus in den dekadischen mit der Beziehung in a = 2,3010 lg a.

$$\varepsilon = - 1{,}98 \cdot 10^{-4} \frac{T}{z} \lg \frac{k_1}{k_2 \cdot c} \qquad (2.12)$$

Temperaturfestlegung (ϑ = 25 °C) vereinfacht Gl. (2.12) weiter.

$$\varepsilon = - \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{k_1}{k_2 \cdot c} \qquad (2.13)$$

Mit der Nernstschen Gleichung kann das Vorzeichen der Potentialwerte diskutiert werden. Überwiegt der Lösungsvorgang ($k_1 > k_2 \cdot c$), dann wird der Logarithmus positiv, die Multiplikation mit dem voranstehenden negativen Faktor bestätigt das negative Vorzeichen des Lösungspotentials.
Die Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit wird aus Gl. (2.13) entwickelt mit den Umformungsschritten neue Konstante k für $\frac{k_1}{k_2}$, logarithmische Differenz für den Logarithmus des Quotienten $\frac{k}{c}$ und Ausmultiplizieren.

$$\varepsilon = - \frac{0{,}059}{z} \lg k + \frac{0{,}059}{z} \lg c \qquad (2.14)$$

Für definierte Konzentration der 1 M Lösung (c = 1) entfällt der zweite Summand aus Gl. (2.14) wegen lg 1 = 0. Der verbleibende Ausdruck gilt für festgelegte (standardisierte) Temperatur (ϑ = 25 °C) und Konzentration (c = 1); er drückt das Standardpotential ε^0 aus.
Für die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials gilt

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0{,}059}{z} \lg c \qquad (2.15)$$

Potentialänderungen sind nach Betrag und Richtung zu unterscheiden. Potentialverschiebungen werden mit "elektropositiver" bzw. "elektronegativer"

bezeichnet, dabei ist der Unterschied zum Begriff des stets elektropositiven Metallcharakters zu beachten. Bei Konzentrationen $c > 1$ bleibt das positive Vorzeichen für den zweiten Therm der Gl. (2.15) erhalten, der Summand vergrößert den Betrag positiver Potentiale und verringert den negativen. Allgemein gilt:

> Bei Konzentrationserhöhung werden Potentiale elektropositiver.

Die Umkehrung kann mit $c < 1$ gezeigt werden. Aus Gl. (2.15) ist zu erkennen, daß bei höheren Oxydationsstufen die konzentrationsabhängige Potentialänderung kleiner bleibt wegen der indirekten Beziehung zwischen ε und z.
Die Abhängigkeit der Potentialbeträge von Temperatur und Oxydationsstufe kann mit Gl. (2.12) diskutiert werden. Zwischen Potentialbetrag $|\varepsilon|$ und Temperatur T besteht eine direkte Beziehung. Mit steigender Temperatur wird der Betrag des Potentials erhöht, negative Potentiale werden elektronegativer, positive elektropositiver. Die Oxydationsstufe z ist dem Betrag des Potentials indirekt proportional, mit ihrer Erhöhung verkleinern sich die Potentialbeträge.

2.3.4. Elektrochemische Spannungsreihe

Die elektrochemische Spannungsreihe ist eine Ordnung der Metalle nach ihren Standardpotentialen, wobei links das Metall mit dem elektronegativsten Potential steht. Bei Metallen, die natürlich dichte Oxidschichten bilden, sind aktives und passives Verhalten zu unterscheiden. Für die wichtigsten Gebrauchsmetalle und Wasserstoff gilt die Folge

Mg	Al	Zn	Al	Cr	Cd	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ni	Ag	Cr
aktiv		passiv	aktiv				aktiv					passiv		passiv

Häufig werden Standardpotentiale tabelliert angeordnet (Tab. 2.2). Metalle mit negativem Standardpotential sind unedel. Edle Metalle besitzen positives Standardpotential. Die dazwischenliegende Grenze bildet Wasserstoff.
Aus der elektrochemischen Spannungsreihe ergeben sich Schlußfolgerungen über

- Verhalten von Metallen in Metallsalzlösungen,
- Verhalten der Metalle gegenüber Säuren,
- elektrochemische Korrosion von Metallkombinationen,
- zweckmäßige Kombination galvanischer Schichten,
- Aufbau, Wirkung und Spannung galvanischer Elemente.

Tabelle 2.2. Elektrochemische Spannungsreihe und Standardpotentiale der Metalle (Metall/Metall-Ionen-Elektrode in wäßriger Lösung bei 25 °C)

Potential-bestimmendes Redoxpaar	Standard-potential in Volt	Potential-bestimmendes Redoxpaar	Standard-potendial in Volt
Li/Li^+	- 3,01	Ni/Ni^{2+}	- 0,25
K/K^+	- 2,92	Sn/Sn^{2+}	- 0,14
Ba/Ba^{2+}	- 2,91	Pb/Pb^{2+}	- 0,13
Ca/Ca^{2+}	- 2,84	Fe/Fe^{3+}	- 0,04
Na/Na^+	- 2,71	$H_2/2H^+$	0
Mg/Mg^{2+}	- 2,38	Sn/Sn^{4+}	+ 0,05
Al/Al^{3+}	- 1,66	Cu/Cu^{2+}	+ 0,34
Ti/Ti^{2+}	- 1,62	Cu/Cu^+	+ 0,51
V/V^{2+}	- 1,18	Hg/Hg^{2+}	+ 0,79
Mn/Mn^{2+}	- 1,18	Ag/Ag^+	+ 0,80
Zn/Zn^{2+}	- 0,76	Rh/Rh^{3+}	+ 0,80
Cr/Cr^{3+}	- 0,71	Pd/Pd^{2+}	+ 0,99
Fe/Fe^{2+}	- 0,44	Pt/Pt^{2+}	+ 1,20
Cd/Cd^{2+}	- 0,40	Au/Au^{3+}	+ 1,50
Co/Co^{2+}	- 0,27	Au/Au^+	+ 1,70

Dabei gilt der Grundsatz:

> Bei Metallkombination wird das Metall mit dem elektronegativeren Potential bei Elektrolyteinwirkung elektrochemisch gelöst.

Beim Kationenaustausch von Metallen verdrängt ein eintauchendes Metall mit elektronegativerem Potential das edlere aus der Metallsalzlösung.

Beispiel: $Fe + CuSO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Cu$

Ionengleichung: $Fe + Cu^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + Cu$

verkürzt: $Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$

Die verkürzte Ionengleichung gilt für alle löslichen Verbindungen der beteiligten Metalle. Metallisches Silber reagiert wegen seines elektropositiveren Potentials nicht mit Kupfersalzlösungen. Dagegen verdrängt metallisches Kupfer Silber-Ionen aus Silbersalzlösungen.

$$Cu + 2\,Ag^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,Ag$$

Der Metall-Ionenaustausch tritt auf bei

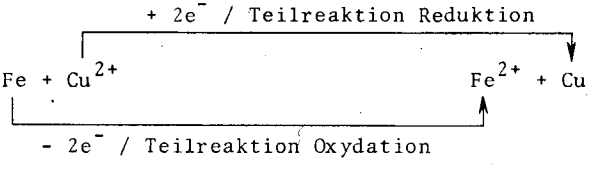
- Metallabscheidung ohne Fremdspannung,
- Fällungsreaktionen durch unedle Metalle (Zementation),
- elektrochemischen Korrosionsreaktionen.

Die fremdstromlose Metallabscheidung kann zur Bildung dünner, gleichmäßiger Schichten auf profilierten Metallwerkstücken und zur Quecksilberabscheidung vor dem galvanischen Versilbern genutzt werden. Metall-Ionen können sich aber auch unerwünscht austauschen, wenn die bestehenden Potentialdifferenzen zwischen Metall und Metallsalzlösung beim Galvanisieren (z. B. Eisen im Kupfersulfatelektrolyt, Kupfer im Silberelektrolyt) oder bei Behälterwahl (unausgekleidete Stahlbehälter) unbeachtet bleiben.

Die Fällung durch unedle Metalle ist eine materialökonomische Maßnahme zur Metallrückgewinnung aus verbrauchten Salzlösungen oder zum Beseitigen von Fremdmetall-Ionen aus Elektrolyten.
Beispiele elektrochemischer Korrosion werden im Abschnitt 2.7. beschrieben.
Mit Ladungsübergang (Ionenübergang) reagieren Metalle auch mit Wasserstoff-Ionen aus Säuren. Nur Metalle mit elektronegativem Potential verdrängen Wasserstoff-Ionen. Demzufolge lösen sauerstofffreie Säuren nur unedle Metalle.
Die Ionenaustauschreaktion für das Lösen von Zink in Säuren lautet jeweils

$$Zn + 2\,H^{+} \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

Oxydierende Säuren können edle Metalle über deren Oxide lösen. Eine Wasserstoffentwicklung ist bei solchen Reaktionen nach den Gesetzmäßigkeiten des Ionenaustausches nicht möglich.
Der Ionenaustausch ist ein Redoxprozeß. Das Metall mit dem elektronegativeren Potential wird unter Elektronenabgabe zum Ion oxydiert. Die Metall-Ionen der Lösung nehmen Elektronen auf und werden zu Metallatomen reduziert



2.4. Polarisation und Überspannung

Die Ionenentladung erfolgt praktisch mit höherer Spannung als theoretisch mit der Nernstschen Gleichung für den Vorgang berechnet werden kann.
Polarisation und Überspannung charakterisieren die gehemmte Ionenentladung an Elektroden. Dabei wird der Begriff Polarisation auf die Mehrfachelektrode bezogen und mit Überspannung der für den Reaktionsablauf erforderliche Spannungsmehrbetrag an der Einfachelektrode bezeichnet. Die Polarisation verursacht eine Gegen-EMK (Polarisationsspannung ΔUp). Die Polarisation ist meist reversibel (die zur Überwindung der Polarisationsspannung erforderliche Energie kann beim Abschalten der Fremdspannung als EMK der galvanischen Kette zurückgewonnen werden). Die Überspannung η ist allgemein irreversibel.
Begrifflich sind zu beachten: Gehemmte katodische Metallabscheidung verläuft als "Metall-Ionen-Entladung mit Überspannung" an "polarisierter Elektrode". Der Begriff "Wasserstoffüberspannung" kennzeichnet den Spannungsmehrbetrag für Wasserstoffabscheidung an beliebigen Elektroden; er ist nicht identisch mit der "Polarisation der Wasserstoffelektrode".

2.4.1. Arten der Polarisation und Überspannung

Hinsichtlich der auftretenden Hemmungen elektrochemischer Reaktionen an Elektroden gibt es folgende Polarisationsarten:

- Diffusionspolarisation (Konzentrationspolarisation),
- Reaktionspolarisation,
- Durchtrittspolarisation,
- Widerstandspolarisation.

Nach Elektrodenzuordnung werden unterschieden

- Katodenpolarisation,
- Anodenpolarisation.

Diese Begriffe bezeichnen die Gesamteinwirkung aller Polarisationsarten an der genannten Elektrode. Die Bezeichnungen "katodisch polarisiert" und "anodisch polarisiert" beziehen sich auf veränderte Polarität unter Fremdstromeinwirkung, sie kennzeichnen nicht Polarisationserscheinungen und Überspannung.
Für die Überspannungsarten ist eine der Polarisation analoge Einteilung mit den entsprechenden Wortkombinationen möglich.

■ Diffusionspolarisation und Diffusionsüberspannung

Polarisation und Überspannung entstehen in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberflächen. Diffusionspolarisation und -überspannung kennzeichnen

ursächlich Hemmungen des Ionentransports. Die verzögerte Ionenbewegung löst Konzentrationsunterschiede an der Phasengrenze der Elektroden gegenüber der mittleren Elektrolytzusammensetzung aus. Die Diffusionspolarisation ist damit eine Konzentrationspolarisation. Sie wird durch Fremdstromeinwirkung ausgelöst. Katodisch werden Metall-Ionen entladen, der Katodenfilm verarmt bei Diffusionspolarisation an Metall-Ionen, die niedrigere Metall-Ionenkonzentration bewirkt elektronegativeres Elektrodenpotential. Das Potential einer löslichen Anode wird bei Diffusionspolarisation elektropositiver infolge Konzentrationserhöhung. Die Elektrodenreaktionen bei weiterer Elektrolyse verlaufen mit Diffusionsüberspannung.

Diffusionspolarisation und -überspannung werden insbesondere durch Elektrolytbewegung verringert. Erhöhte Temperatur beschleunigt ebenfalls die Teilchenbewegung, schafft Konzentrationsausgleich und verkleinert die Polarisation und die Überspannung. Höhere Stromdichte bewirkt schnellere Ionenentladung bzw. -bildung, vergrößert die Konzentrationsunterschiede und verstärkt die Diffusionspolarisation und -überspannung.

■ Reaktionspolarisation und Reaktionsüberspannung

Reaktionspolarisation und -überspannung werden ausgelöst durch Hemmungen in den chemischen Reaktionen, die dem potentialbestimmenden Ionenübergang vor und nachgelagert sind. Diese Erscheinung wird deshalb oft chemische Polarisation genannt. Als hemmende Vorgänge sind der Ionenentladung vorgelagert

- Dehydratation (Zerfall von Hydrat-Ionen),
- Komplexzerfall mit sehr geringem Dissoziationsgrad.

Nachgelagerte Reaktionen sind Sekundärvorgänge. An der Katode verlaufen mit Verzögerung

- das Entstehen von Wasserstoffmolekülen H_2,
- die Kristallbildung.

Die verzögerte Kristallbildung wird auch mit den Begriffen Kristallisationspolarisation und Gitterbaupolarisation belegt. Der anodischen Metall-Ionenbildung sind nachgelagert

- Hydratation (Bildung von Hydrat-Ionen),
- Komplexbildung.

Vor dem Ionenübergang müssen Metallatome aus dem Gitterverband des Elektrodenmaterials gelöst werden.
Temperaturerhöhung beschleunigt die aufgeführten chemischen Reaktionen und verringert damit die Reaktionspolarisation und -überspannung.

■ Durchtrittspolarisation und Durchtrittsüberspannung

Durchtrittspolarisation und -überspannung drücken die ursächliche Beziehung des gehemmten Durchtritts von Ladungsträgern (Ionen und Elektronen) durch die elektrolytische Doppelschicht aus. Diese Erscheinung wird ergebnisbezogen auch Aktivierungspolarisation bzw. -überspannung genannt, weil nach dem Ionendurchtritt die eigentliche potentialbestimmende Reaktion möglich wird.

■ Widerstandspolarisation und Widerstandsüberspannung

Widerstandspolarisation und -überspannung werden durch passivierende, widerstandserhöhende Elektrodendeckschichten verursacht. Die Widerstandserhöhung durch schlecht leitende Elektrodenbeläge bewirkt zusätzlichen Spannungsabfall und erfordert Überspannung für die potentialbestimmende Reaktion.
Kataphoretisch abgesetzte Kolloide lösen katodische Widerstandspolarisation und -überspannung aus. Abgelagerte Reaktionsprodukte anodischer Sekundärreaktionen und elektrophoretisch entstandene Kolloidfilme erhöhen den Widerstand an der Anode. Die Anodenpassivität durch schwerlösliche Schwermetalloxide, -hydroxide und -zyanide hemmt den Durchtritt von Metall-Ionen, erhöht den elektrischen Widerstand und verursacht damit Widerstandspolarisation und -überspannung. Diese Vorgänge drücken die Beziehungen zwischen Widerstands- und Durchtrittspolarisation aus.
Widerstandspolarisation und -überspannung können vermindert werden durch Elektrolytzusätze, die die elektrische Leitfähigkeit in der Phasengrenzschicht verbessern, widerstandserhöhende Anodendeckschichten chemisch lösen bzw. zu besser leitenden Verbindungen oxydieren oder elektrophoretisches Ablagern unterbinden.

2.4.2. Elektrodenpolarisation und Gesamtüberspannung

Die Ausdrücke Polarisation und Überspannung beziehen sich auf das Zusammenwirken aller Polarisations- und Überspannungsarten bei Elektrolyse und in galvanische Elementen. Die Polarisation bewirkt Abweichen des Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtspotential und kann deshalb auch als Potentialänderung aufgefaßt werden.
Polarisation und Überspannung sind abhängig von

- Art, Form, Struktur und Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenmaterials,
- Elektrolytart,
- Zusatzstoffen in dem Elektrolyt und in der Elektrode,
- Temperatur,
- Stromdichte,
- Relativbewegung zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Die Maßnahmen zur Polarisationsverringerung werden Depolarisation genannt. Depolarisator ist eine Stoffbezeichnung für Elektrolyt- und Elektrodenzusätze mit polarisationsmindernder Wirkung. Als Depolarisatoren für Nickelanoden eignen sich z. B. Chlorid-Ionen als Elektrolytzusatz und geringe Nickeloxideinschlüsse der Elektrode. In galvanischen Elementen verhindern Oxydationsmittel das Festsetzen von molekularem Wasserstoff an der Lösungselektrode und erhalten ihr damit das ursprüngliche Potential.
Polarisation und Überspannung haben in der Galvanotechnik Einfluß auf

- den quantitativen Anteil des gewünschten Ionenübergangs gegenüber Nebenreaktionen (Wirkungsgrad, Stromausbeute),
- die Schichtverteilung auf profilierten Werkstückoberflächen (Streufähigkeit),
- die Struktur und den Wasserstoffgehalt der Metallschicht,
- die Anodenlöslichkeit und die Anodenpassivität.

Polarisation und Überspannung verzögern die katodische Metallabscheidung und Wasserstoff-Ionen-Entladung.

2.4.3. Wasserstoffüberspannung

Besondere Bedeutung für galvanische Verfahren hat die Überspannung des Wasserstoffs.
Die Wasserstoffüberspannung ist die Spannungsdifferenz zwischen dem theoretisch aus Standardpotential mit Nernstscher Gleichung ermittelten Gleichgewichtspotential und dem praktisch erforderlichen Abscheidungspotential für Wasserstoff

$$\eta_H = \varepsilon_{H,pr} - \varepsilon_{H,Gl} \qquad (2.16)$$

Wasserstoff-Ionen werden meist mit relativ hoher Überspannung entladen. Dadurch setzt die katodische Entladung einiger Metall-Ionen mit elektronegativem Potential bereits vor der Wasserstoffentwicklung ein und ermöglicht die elektrochemische Abscheidung dieser Metalle. Aus der Reihe der aufgeführten Einflußfaktoren wirken auf die Wasserstoffüberspannung besonders Werkstoff und Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode. Die Wasserstoffüberspannung beträgt an Zink-Elektroden etwa -0,70 V. An platinierten Elektroden werden Wasserstoff-Ionen ohne Überspannung entladen (Standardwasserstoffelektrode).
Die Ursachen der Wasserstoffüberspannung liegen in Hemmungen der verschiedenen Teilreaktionen der Wasserstoffentwicklung:

- Transport der H-Ionen zur katodischen Doppelschicht,
- Ionenentladung und Adsorption von Wasserstoffatomen (H_{ad})
  $H^+ + e^- \longrightarrow H_{ad}$,

- Bilden des molekularen Wasserstoffs (H_2)
  nach $H_{ad} + H_{ad} \longrightarrow H_{2\ ad}$ (TAFEL-Reaktion)
  oder $H^+ + H_{ad} + e^- \longrightarrow H_{2\ ad}$ (HEYROWSKY-Reaktion),
- Desorption der adsorbierten H_2-Moleküle von der Metalloberfläche und Abtransport durch Diffusion oder Gasblasenentwicklung.

2.4.4. Polarisationsspannung

Die Polarisationsspannung ΔU_p ist die EMK zwischen polarisierten Elektroden einer Elektrolysezelle. Sie ist der angelegten Fremdspannung entgegengerichtet. Entstehen und Wirken der Polarisationsspannung werden am Beispiel von Konzentrationsunterschieden erläutert (Bild 2.8).

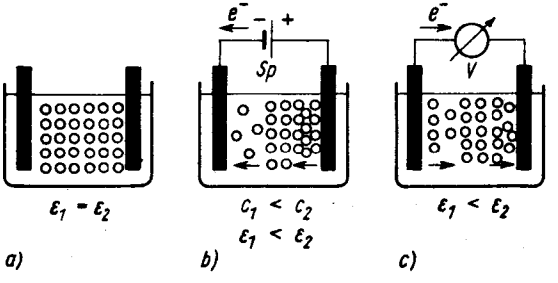


Bild 2.8
Entstehen und Wirken der Konzentrationspolarisation
a) keine Konzentrationsunterschiede - gleiche Ruhepotentiale
b) Konzentrationsunterschiede durch Fremdspannung (Elektrolyse)
c) Spannung (galvanisches Element) durch Potentialunterschiede

An Elektroden mit ursprünglich gleichem Ruhepotential (a) löst äußere Gleichspannung Elektrolyse aus und verursacht Konzentrationsunterschiede (b). Das Katodenpotential wird infolge Konzentrationsverringerung elektronegativer; das Anodenpotential verschiebt sich nach elektropositiveren Werten. Die Elektroden bleiben auch ohne Fremdstromeinwirkung bis zum Konzentrationsausgleich polarisiert. Das System wirkt als galvanisches Element. Es erzeugt eine Polarisationsspannung (c).
Der Betrag der Polarisationsspannung ergibt sich aus der Differenz der Elektrodenpotentiale.

$$\Delta U_p = \varepsilon_A - \varepsilon_K \triangleq U_{pA} - U_{pK} \qquad (2.17)$$

Die Elektrodenpotentiale entsprechen elektrischen Spannungswerten in V und werden deshalb oft auch mit U_{pA} bzw. U_{pK} symbolisiert. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Überspannungsarten (η_D Durchtritts-, η_d Diffusions-, η_R Reaktions- und η_Ω Widerstandsüberspannung) ergibt sich U_p für Anode bzw. Katode aus der Gleichung

$$U_p = \eta_D + \eta_d + \eta_R + \eta_\Omega \qquad (2.18)$$

2.4.5. Elektrolysespannung

Die Elektrolysespannung U_K ist die erforderliche Klemmspannung für elektrolytische Verfahren bei bestimmter Stromdichte und Temperatur. Sie setzt sich zusammen aus der Polarisationsspannung ΔU_p und der sich nach dem Ohmschen Gesetz ($U = I \cdot R$) ergebenden Spannung zum Überwinden des Elektrolytwiderstands ΔU_Ω.

$$U_K = \Delta U_p + \Delta U_\Omega \qquad (2.19)$$

Elektrolytwiderstand und Klemmspannung nehmen mit steigender Temperatur ab.
Verschiedene Beschreibungen zur Elektrolysespannung verwenden noch die Begriffe Zersetzungsspannung und Deckspannung. Die Zersetzungsspannung ist dabei die für die elektrolytische Zersetzung an polarisierten Elektroden erforderliche Fremdspannung. Die Deckspannung bezeichnet in der Galvanotechnik die erhöhte Spannung am Anfang der Elektrolyse zum Überwinden der Polarisationsspannung zwischen Elektroden verschiedenen Potentials.

2.5. Elektrodenpotential-Stromdichte-Kurven

Der funktionelle Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Stromdichte kann graphisch dargestellt werden als

- Stromdichte-Potential-Kurve $i = f(\varepsilon)$
- Elektrodenpotential-Stromdichte-Kurve $\varepsilon = f(i)$

Mitunter werden auch Funktionen zwischen Stromstärke I und Elektrolysespannung U angegeben. Die Diagrammdarstellung ist für anodische und katodische Teilprozesse möglich. Eine Kommission für elektrochemische Nomenklatur und Definition des Comitê International de Thermodynamique et de Cinêtique Elektrochimiques (CITCE) legte 1954 die Anordnung als Elektrodenpotential-Stromdichte-Kurve verbindlich fest. Vereinbarungsgemäß sind positive Potentiale auf der Ordinate nach oben und katodische Stromdichte auf der Abszisse nach links abzutragen. Die in älterer Fachliteratur oft noch aufgeführten Stromdichte-Potential-Kurven lassen sich durch Spiegelung an einer gedachten Gerade $y = -x$ in die Elektrodenpotential-Stromdichte-Kurven umformen (Bild 2.9). In allen Diagrammen sind Achsenbezeichnungen und -richtungen anzugeben,
Elektrodenpotential-Stromdichte-Kurven werden mit der Einrichtung für Potentialmessung (s. Abschn. 2.3.) gegenüber Vergleichselektroden aufgenommen. Dazu sind galvanostatische oder potentiostatische Meßmethoden möglich. Beim galvanostatischen Verfahren werden zu vorgegebenen und konstant gehaltenen Stromstärken bzw. Stromdichtewerten die sich einstellenden

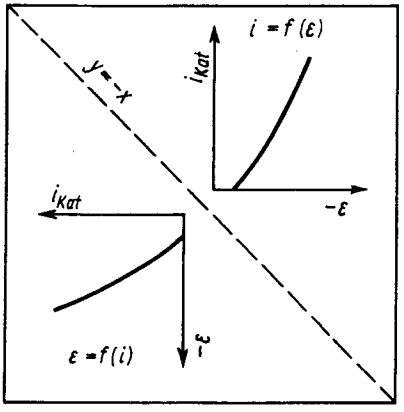


Bild 2.9
Stromdichte-Potential-Kurve i = f (ε)
und Katodenpotential-Stromdichte-Kurve
ε = f(i)

Elektrodenpotentiale gemessen. Die Messung erfolgt potentiostatisch, bei Vorgabe der Potentialwerte (Spannung).

2.5.1. Katodenpotential-Stromdichte-Kurven

Für die galvanische Metallabscheidung interessieren vorwiegend Katodenpotential-Stromdichte-Kurven. Die wesentlichsten Kriterien für die Kurvendiskussion sind Ordinatenanfangswert und Kurvenverlauf. Der Ordinatenschnittpunkt ε entspricht dem Ruhepotential des entladbaren Kations.
Der Ordinatenanfangspunkt der Katodenpotential-Stromdichte-Kurven hängt bei definiertem Potential der Gegenelektrode ab von

- der Art und der Oxydationsstufe des entladbaren Ions,
- der Konzentration der betreffenden Ionen in der Lösung,
- der Temperatur der Lösung.

Je elektronegativer das Ruhepotential, desto höher ist die erforderliche Spannung.
Der Kurvenverlauf drückt Elektrolytwiderstand und Polarisation während der Elektrolyse aus. Die Katodenpotential-Stromdichte-Kurve verläuft flach bei geringem Elektrolytwiderstand und wenig polarisierten Elektroden. Die Kurve fällt relativ steil ab, wenn Elektrolytwiderstand und Elektrodenpolarisation zunehmen.
Der Verlauf von Katoden-Potential-Stromdichte-Kurven wird beeinflußt durch

- die Art der Lösung,
- die Temperatur der Lösung,
- die Relativbewegung zwischen Elektrolyt und Elektrode,
- den Betrag der Überspannung.

Bild 2.10 zeigt vier charakteristische Katodenpotential-Stromdichte-Kurven. Diesen Grenzfällen nähern sich zwischenliegende Kurven unter dem Einfluß von Konzentration, Temperatur und Bewegung.

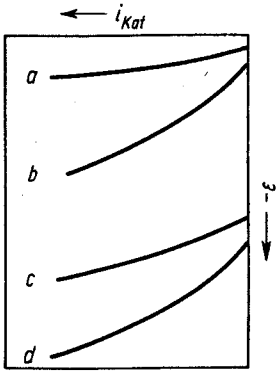


Bild 2.10
Katodenpotential-Stromdichte-Kurven
a) relativ elektropositives Potential - wenig polarisiert
b) relativ elektropositives Potential - stark polarisiert
c) relativ elektronegatives Potential - wenig polarisiert
d) relativ elektronegatives Potential - stark polarisiert

Bei Konzentrationserhöhung des entladbaren Ions werden dessen Abscheidungspotentiale kleiner (elektropositiver), die Ionenentladung erfordert geringere Spannung.
Temperaturerhöhung verringert Elektrolytwiderstand und Reaktionspolarisation, dadurch verlaufen die Kurven flacher. Die erhöhte Temperatur verändert außerdem geringfügig den Betrag des Ruhepotentials.
Intensive Elektrolytbewegung erhöht die Konzentration der entladbaren Ionen im Katodenfilm und setzt damit die Diffusionspolarisation herab. Unter Bewegungseinfluß verlaufen die Katodenpotential-Stromdichte-Kurven flacher. Außerdem können Elektrolytzusätze, wie Komplexbildner, gleichionige Stoffe und elektrophoretisch wirkende Inhibitoren, die Polarisation verstärken. Dadurch werden die Abscheidungspotentiale erhöht, die Katodenpotential-Stromdichte-Kurven fallen steiler ab.

2.5.2. Katodenpotential-Stromdichte-Kurven mehrfacher Elektroden

Katodenpotential-Stromdichte-Kurven ermöglichen in der Galvanotechnik Aussagen über die Mitabscheidung von Wasserstoff und Fremdmetallen sowie über die Legierungsabscheidung. Die Kurven ermöglichen Schlußfolgerungen über Mengenanteile katodisch entladener Ionen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in der Lösung, von Stromdichte, Temperatur, Bewegung und Elektrolytzusätzen.
Die Gesamtstromdichte-Kurve für den Prozeß entsteht durch Überlagerung (Superposition) der Teilstromdichte-Kurven der beteiligten Ionen. Mit Bild 2.11 werden Gesamtstromdichte-Kurven und Stromdichteeinfluß erläutert. Die Gesamtstromdichtewerte für jede Potentialstufe entsprechen der

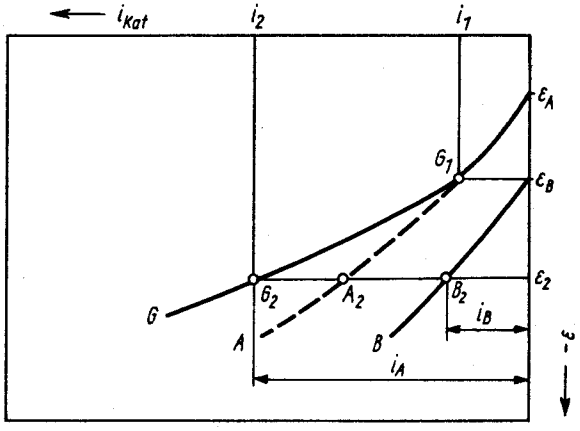


Bild 2.11. Katodenpotential-Stromdichte-Kurve für zwei Ionenarten
A Teil-Stromdichte-Kurve für Kationenart A
B Teil-Stromdichte-Kurve für Kationenart B
G Gesamt-Stromdichte-Kurve (Katodenpotential-Stromdichte-Kurve für beide Ionenarten)
Streckenverhältnisse:

$\overline{\varepsilon_i\ G_i} = \overline{B_i\ A_i} + \overline{\varepsilon_i\ B_i}$; $\overline{\varepsilon_i\ B_i} = \overline{A_1\ G_i}$

Stromdichteanteile:

$i_i = \overline{\varepsilon_i G_i}$ Gesamtstromdichte
$i_A = \overline{\varepsilon_i\ A_i}$ Stromdichteanteil für Ionenart A
$i_B = \overline{\varepsilon_i\ B_i}$ Stromdichteanteil für Ionenart B

Summe der Abszissenabschnitte (Teilstromdichten). Bei vorgegebener Gesamtstromdichte liefern Abszissenabschnitte die Teilstromdichten für die Entladung jeder Ionenart. Für Mengenanteile sind zusätzlich elektrochemische Äquivalente (s. Abschn. 2.6.) zu berücksichtigen. Die Ionenart A wird entladen, wenn die Fremdspannung das Abscheidungspotential ε_A erreicht. Beim Koordinatenpaar (i_1; ε_B) beginnt die Entladung der Ionenart B. Die Ordinate des Koordinatenpaares (i_2; ε_2) entspricht einer Spannung, bei der gleichzeitig beide Ionenarten entladen werden. Dieses Koordinatenpaar bestimmt den Punkt G_2 auf der Gesamtstromdichtekurve. Bei der Gesamtstromdichte i_2 entfällt der Stromdichteanteil der Strecke $\overline{\varepsilon_2 A_2}$ auf die Entladung der Ionenart A; mit dem Anteil $\overline{A_2 G_2} = \overline{\varepsilon_2 B_2}$ wird die Ionenart B entladen.

Für Ionenarten mit annähernd gleichen Abscheidungspotentialen und unterschiedlicher Polarisation können sich die Teilstromdichtekurven schneiden. Im Schnittpunkt entfallen gleiche Teilstrommengen auf jede Ionenart.

Bei Überlagern von Kurven mit weit auseinanderliegenden Abscheidungspotentialen entsteht eine Katodenpotential-Grenzstromdichte-Kurve (Bild 2.12).

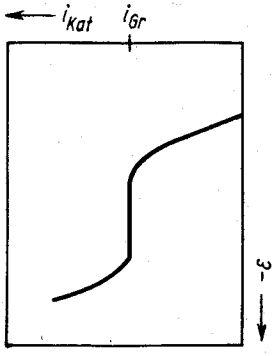


Bild 2.12
Katodenpotential-Grenzstromdichte-Kurve
i_{Gr} Grenzstromdichte

Das Potential springt bei konstant bleibender Stromdichte (Grenzstromdichte i_{Gr}) auf das Abscheidungspotential der zweiten Ionenart. Beide Ionenarten werden nicht gleichzeitig entladen.
Der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Bewegung auf die Änderung der Stromanteile für das Entladen der Ionenarten wird mit der jeweils vorherrschenden Kurvenverlagerung erläutert.
Mit höherer Konzentration der Ionenart A werden deren Abscheidungspotentiale elektropositiver, der Ordinatenabschnitt der betreffenden Kurve nähert sich dem Koordinatenursprung, die Kurve A entfernt sich von der Kurve B. Bei konstanten übrigen Parametern erhöht sich der Stromanteil für die Ionenart, deren Konzentration in der Lösung zunimmt (Bild 2.13). Umkehr und Bezug auf Ionenart B lassen sich analog erläutern.

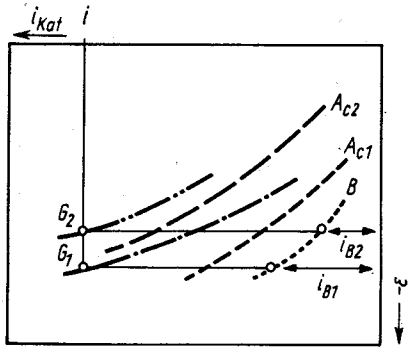


Bild 2.13
Konzentrationseinfluß an Katodenpotential-Stromdichte-Kurve mehrfacher Elektroden
Teil-Stromdichte-Kurven:
A_{c1} für Kationenart A bei Konzentration c1
A_{c2} für Kationenart A bei Konzentration c2
B für Kationenart B (Anfangskonzentration unverändert)
Gesamt-Stromdichte-Kurven:
$G_1 = A_{c1} + B$; $G_2 = A_{c2} + B$
Konzentrationsänderung: $c_{A2} > c_{A1}$
Potentialänderung: ε_{A2} elektropositiver als ε_{A1}
Stromdichteanteile für Ionenart B: $i_{B2} < i_{B1}$
Stoffmengenänderung: $m_{B2} < m_{B1}$; $m_{A2} > m_{A1}$

Mit erhöhter Temperatur nimmt der Stromanteil für das Entladen der ursprünglich mit hoher Überspannung abgeschiedenen Ionenart zu. Die betreffende Teilstromdichtekurve verläuft flacher, weil mit steigender Temperatur Polarisation und Elektrolytwiderstand abnehmen (Bild 2.14).

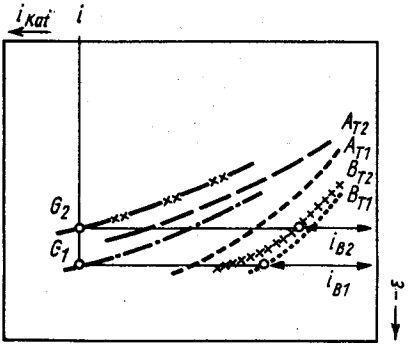


Bild 2.14
Temperatureinfluß an Katodenpotential-Stromdichte-Kurve mehrfacher Elektroden
Teil-Stromdichte-Kurven:
A_{T1} für Kationenart bei Temperatur T1
A_{T2} für Kationenart A bei Temperatur T2
B_{T1} für Kationenart B bei Temperatur T1
B_{T2} für Kationenart B bei Temperatur T2
Gesamt-Stromdichte-Kurven:
$G_1 = A_{T1} + B_{T1}$; $G_2 = A_{T2} + B_{T2}$
Temperaturänderung $T_2 > T_1$
Stromdichteanteile für Ionenart B:
$i_{B2} < i_{B1}$
Stoffmengenänderung: $m_{A2} > m_{A1}$
$m_{B2} < m_{B1}$

Zunehmende Elektrolytbewegung schafft Konzentrationsausgleich und verringert die Polarisation. Die bei Konzentration und bei Temperatur erläuterten Verschiebungen und Verlaufsänderungen der Kurven treffen gleichermaßen zu.

2.5.3. Gleichzeitiges Entladen von Metall- und Wasserstoff-Ionen

Die meisten technischen Elektrolysen wäßriger Lösungen verlaufen mit Wasserstoffabscheidung. Häufig setzt die katodische Wasserstoffentwicklung infolge Überspannung erst nach der Metall-Ionen-Entladung ein. Die Katodenpotential-Stromdichte-Kurve des Wasserstoffs liegt in solchen Fällen unterhalb der Metallkurve. Im Bereich der galvanischen Verfahrenstechnik werden lediglich beim Verchromen Wasserstoff-Ionen vor den Metall-Ionen entladen. Aluminium und Metalle mit noch elektronegativerem Potential lassen sich für galvanotechnische Zwecke aus wäßrigen Lösungen nicht abscheiden.

Der katodische Wirkungsgrad η_K gibt den Stromanteil für die Metall-Ionen-Entladung an. Seine prozentuale Angabe wird in der Galvanotechnik als katodische Stromausbeute p_K bezeichnet. Mit dem Reststrom werden Wasserstoff-Ionen entladen. Damit ist der katodische Wirkungsgrad ein indirektes Maß für die Wasserstoffentwicklung.
Anhand der Katodenpotential-Stromdichte-Kurven für Metall und Wasserstoff können die Einflüsse von Stromdichte, Metall-Ionenkonzentration, Temperatur und Bewegung auf den Wirkungsgrad der Metallabscheidung und auf die Wasserstoffentwicklung erläutert werden. Mit steigender Stromdichte nimmt

der Wirkungsgrad in den meisten Fällen ab. Beim Vernickeln und Verchromen steigt der Wirkungsgrad mit zunehmender Stromdichte.
Erhöhte Temperatur verringert die Überspannung der Metall-Ionen-Entladung und verbessert dadurch den Wirkungsgrad. Außerdem entweicht molekularer Wasserstoff bei erhöhter Temperatur besser, die Schicht wird wasserstoffärmer.
Intensive Elektrolytbewegung beschleunigt Metall-Ionen, deren Wanderungsgeschwindigkeit bei Elektrolyse etwa nur ein Zehntel der der Wasserstoff-Ionen beträgt. Zunehmende Bewegung erhöht Metall-Ionenkonzentration im Katodenfilm, verringert die Polarisation, vergrößert die Stromanteile für Metall-Ionen-Entladung, verbessert Wirkungsgrad und verhindert außerdem das Festsetzen von molekularem Wasserstoff.
Wegen des unerwünschten Mitabscheidens von Wasserstoff sind große Abstände der Teilstromdichtekurven günstig.
Das Steigern der Arbeitsproduktivität der Elektrolyseprozesse gelingt durch Erhöhen der Stromdichte. Die dadurch gleichzeitig bedingt zunehmende Wasserstoffabscheidung wird in den hochproduktiven Elektrolyten durch erhöhte Metall-Ionenkonzentration, höhere Temperatur und intensive Bewegung soweit zurückgedrängt, daß ein hoher Wirkungsgrad der Metallabscheidung erreicht wird.
Analoges gilt für die Mitabscheidung von Fremdmetallen.

2.5.4. Galvanische Legierungsabscheidung

Das galvanische Abscheiden von Legierungen erfordert gleichzeitige Ionenentladung der Legierungskomponenten im geforderten Mengenverhältnis. Die katodischen Teilstromdichtekurven müssen soweit benachbart sein, daß bei Arbeitsstromdichte die Abscheidungspotentiale aller Legierungskomponenten überschritten werden.
Metallpaare mit annähernd übereinstimmenden Standardpotentialen (z. B. Co-Ni, Sn-Pb) lassen sich aus Lösungen einfacher Salze (Sulfate, Chloride) als Legierungen elektrochemisch herstellen.
Bei anderen Metallpaaren wird die Annäherung der Abscheidungspotentiale in Komplexsalzlösungen (z. B. Zyanokomplexe oder Fluoborate) erreicht.

Die Potentialannäherung wird durch folgende Sachverhalte begünstigt:

- Die Komplexverbindungen der Metalle mit elektropositiverem Potential dissoziieren allgemein geringer.
- Die Metall-Ionen mit elektropositiverem Potential werden in Komplexsalzlösungen meist mit höherer Überspannung entladen.
- Die Potentialänderung ist für Metall-Ionen der niedrigeren Oxydationsstufe gemäß Nernstscher Gleichung größer.

Für das elektrochemische Erzeugen technisch brauchbarer Legierungsschichten ist außerdem wesentlich, daß Wasserstoff-Ionen mit hoher Überspannung entladen werden.
Für die Legierungsabscheidung gelten die allgemeinen Aussagen über Katodenpotential-Stromdichte-Kurven mehrfacher Elektroden. Die Geschwindigkeiten, mit der die verschiedenen Metall-Ionen in den Katodenfilm nachgeliefert werden, bestimmen wesentlich die Zusammensetzung, damit meist auch die Farbe, der Legierung.
Die Zusammensetzung elektrochemisch hergestellter Legierungen hängt demzufolge ab von

- der Ionenkonzentration der Legierungsmetalle im Elektrolyt,
- der Stromdichte,
- der Temperatur,
- der Relativbewegung zwischen Elektroden und Elektrolyt,
- der Konzentration der Komplexbildner und der gleichionigen Zusätze (beeinflussen Dissoziation der Metallträger),
- Anodenzusammensetzung, -fläche und -löslichkeit,
- polarisierend oder depolarisierend wirkenden Zusatzstoffen.

2.6. Faradaysche Gesetze

Für die quantitative Elektrolyseauswertung fand FARADAY mathematische Beziehungen. Mit den Faradayschen Gesetzen können elektrochemische Stoffkonstanten, elektrolytisch umgesetzte Stoffmengen, Stromverbrauch und Expositionszeiten berechnet werden. In der Galvanotechnik sind diese Gesetze bedeutend für Materialverbrauch, Galvanisierzeit und Schichtdickebegrenzung hinsichtlich Korrosionsschutz, Materialökonomie und Paßfähigkeit.
Das 1. Faradaysche Gesetz nennt den proportionalen Zusammenhang zwischen elektrolytisch umgesetzten Stoffmengen n und den dazu benötigten Elektrizitätsmengen $Q = I \cdot t$.

$$n \sim I \cdot t \qquad (2.20)$$

Die Faradayschen Gesetze können wegen der direkten Proportionalität zwischen der Stoffmenge n, der Masse m und dem Volumen V stoffmengen-, masse- oder volumenbezogen formuliert werden ($m \sim I \cdot t$; $V \sim I \cdot t$).
Die Elektrizitätsmenge hat die gesetzlichen Maßeinheiten Coulomb (C), Amperesekunden (As) oder Amperestunden (Ah).
Die Umrechnungen lauten

1 Ah $\hat{=}$ 3600 As $\hat{=}$ 3600 C

Das 2. Faradaysche Gesetz erfaßt die Stoffabhängigkeit der Elektrolyse mit konstanter Elektrizitätsmenge.

Die durch gleiche Elektrizitätsmengen elektrolytisch umgesetzten Stoffmengen verhalten sich zueinander wie die molaren Massen ihrer Äquivalente.

$$n_1 : n_2 : \ldots = M_{Ä1} : M_{Ä2} : \ldots \quad (I \cdot t = \text{konst.}) \tag{2.21}$$

Der Äquivalentbegriff ist grundsätzlich mit der Wertigkeit verknüpft (s. Abschn. 3.1.2.). Die molare Masse der Äquivalente ist der Quotient aus molarer Masse des Stoffes und wirksamer Wertigkeit (Oxydationsstufe). Sie trägt die Maßeinheit g/mol.

$$M_Ä = \frac{M}{z} \tag{2.22}$$

Die Faraday-Konstante F gibt die Elektrizitätsmenge für das elektrolytische Umsetzen der molaren Masse eines Äquivalentes an. Sie entsteht gemäß der Entladungsgleichung eines einfach geladenen Ions aus dem Produkt von Avogardro-Konstante N_A (Anzahl elementarer Teilchen für 1 mol) und Elementarladung e.

$$F = N_A \cdot e = 6{,}023 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{As} \tag{2.23}$$

$$F = 96493\ \text{As/mol} = 26{,}8\ \text{Ah/mol} \tag{2.24}$$

2.6.1. Elektrochemisches Äquivalent Ae

Elektrochemische Äquivalente sind auf eine Einheit der Elektrizitätsmenge (1 Ah oder 1 As) bezogene Stoffkonstanten. Sie werden aus molarer Masse M, Oxydationsstufe z und Faraday-Konstante berechnet

$$Ae = \frac{M}{z \cdot F} \tag{2.25}$$

Das elektrochemische Äquivalent für Nickel ergibt sich mit

$$Ae_{Ni} = \frac{58{,}71\ \text{g/mol}}{2 \cdot 26{,}8\ \text{Ah/mol}} = 1{,}095\ \text{g/Ah}$$

Die Umrechnung auf die Maßeinheit mg/As erfolgt durch Division mit 3,6.

$$Ae_{Ni} = \frac{1{,}095\ \text{g}}{\text{Ah}} \cdot \frac{1000\ \text{mg}}{\text{g}} \cdot \frac{\text{h}}{3600\ \text{As}} = 0{,}304\ \text{mg/As}$$

Für molekularen Wasserstoff ist gemäß Entladungsgleichung

$$2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2$$

als wirksame Wertigkeit z = 2 einzusetzen.
In der Galvanotechnik ist wegen des vorherrschenden Interesses für Katodenreaktionen der Begriff "Abscheidungsäquivalent" üblich. Die elektro-

chemischen Äquivalente galvanotechnischer Gebrauchsmetalle sind im Anhang aufgeführt (Anhang 4).
Zum Berechnen der Abscheidungsäquivalente von Legierungen wird die Summe der Masseanteile durch die Summe der Elektrizitätsmengenanteile dividiert.

$$Ae_{Legierung} = \frac{\sum m_i}{\sum (I \cdot t)_i} \qquad (2.26)$$

Die Elektrizitätsteilmengen für die Legierungskomponenten ergeben sich aus dem Quotient von Masseanteil und Abscheidungsäquivalent.

$$(I \cdot t)_i = \frac{m_i}{Ae_i} \qquad (2.27)$$

Das Abscheidungsäquivalent von galv. Ms 80 (Messing mit 80% Cu- und 20% Zn-Gehalt) wird zweckmäßig nach folgendem Schema berechnet:

80 g Cu	: 2,37 g/Ah	= 33,76 Ah
20 g Zn	: 1,22 g/Ah	= 16,39 Ah
100 g Ms		$\hat{=}$ 50,15 Ah

$$Ae_{Ms80} = \frac{100\ g}{50{,}15\ Ah} = 1{,}99\ g/Ah$$

Für praktische elektrochemische Äquivalente ist der Wirkungsgrad η, in der Galvanotechnik auch Stromausbeute p genannt, in die Berechnung einzubeziehen.

$$Ae_{pr} = Ae \cdot \eta \qquad (2.28)$$

Bei Katodenreaktionen erhält das Symbol des Wirkungsgrades den Index K (η_K = katodischer Wirkungsgrad).

2.6.2. Stoffmenge

Das 1. Faradaysche Gesetz liefert unter Einbeziehung des elektrochemischen Äquivalents als Proportionalitätsfaktor die Berechnungsgleichung für die elektrolytisch umgesetzte Stoffmenge. Für die Masse gilt die Beziehung

$$m = Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta \qquad (2.29)$$

In der Galvanotechnik wird die Stromstärke I oft durch das Produkt aus dem verfahrensspezifischen Stromdichtewert i und der Oberfläche A ersetzt.

$$m = Ae \cdot i \cdot A \cdot t \cdot \eta \qquad (2.30)$$

Für das Lösen von Elektrolyseaufgaben werden folgende Teilschritte empfohlen:

1. Berechnungsgleichung
2. Gegebene Werte als physikalische Größen (Zahlenwert x Einheit) einsetzen - Einheiten umwandeln und kürzen
   (In den folgenden Beispielaufgaben sind die erforderlichen Umwandlungen der Maßeinheiten so angeordnet, daß bei einer Bruchstrichverlängerung ein unmittelbares Kürzen der Einheiten möglich wird),
3. Ergebnisgleichung (Symbol = Zahlenwert x Einheit).

Beispiel: Die auf 1 m^2 Fläche bei 3 A/dm^2 Stromdichte in 30 min abgeschiedene Nickelmasse ist zu berechnen
(Ae = 1,095 g/Ah; η_K = 0,95)

$$m = Ae \cdot i \cdot A \cdot t \cdot \eta$$

Umrechnung der Maßeinheiten

$$m_{Ni} = \frac{1{,}095\ g \cdot 3\ A \cdot 1\ m^2 \cdot 30\ min \cdot 0{,}95}{Ah \cdot dm^2} \quad \frac{10^2\ dm^2}{m^2} \cdot \frac{h}{60\ min}$$

$$m_{Ni} = 156\ g$$

Für Aufgaben mit nicht tabellierten elektrochemischen Äquivalenten wird im Lösungsansatz zweckmäßig Ae durch seine Bestimmungsgleichung ersetzt.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t \cdot \eta}{z \cdot F} \tag{2.31}$$

Mit dieser Beziehung kann zum Beispiel die Aufgabe des CrO_3-Verbrauches bei 10 000 Ah und 15% Stromausbeute gelöst werden.

$$m_{CrO_3} = \frac{100\ g/mol \cdot 10\ 000\ Ah \cdot 0{,}15}{6 \cdot 26{,}8\ Ah/mol} = 933\ g$$

Wird in Gl. (2.31) die molare Masse M durch das molare Volumen V = 22,4 l/mol ersetzt, können mit der gewonnenen Beziehung Gasvolumen unter Normalbedingungen (0 °C; 1013 hPa) berechnet werden.

$$V_{norm} = \frac{22{,}4\ l/mol \cdot I \cdot t \cdot \eta}{z \cdot 26{,}8\ Ah/mol} \tag{2.32}$$

Gasvolumen bei Elektrolyse sind praktisch aber nicht genau berechenbar, weil der Anteil des molekular entwickelten Gases gegenüber dem Diffusionsanteil des Stoffes in das Elektrodenmaterial meist nicht bekannt ist.

Bei vorgegebenen Schichtdicke- und Oberflächenwerten wird die Stoffmasse mit einfacher physikalischer Beziehung über die Dichte ϱ berechnet.

$$m = d \cdot A \cdot \varrho \tag{2.33}$$

Beispiel: Die Masse einer durchschnittlich 10 µm dicken Nickelschicht ist für 1 m^2 Oberfläche zu berechnen (ϱ_{Ni} = 8,8 g/cm^3)

$m = d \cdot A \cdot \varrho$ Umrechnung der Maßeinheiten

$$m_{Ni} = \frac{10\ \mu m \cdot 1\ m^2 \cdot 8{,}8\ g}{cm^3} \qquad \frac{10^4\ cm^2}{m^2} \cdot \frac{cm}{10^4\ \mu m}$$

$m_{Ni} = 88\ g/m^2$.

2.6.3. Schichtdicke

Die Dickebeziehung für elektrolytisch gebildete Metallschichten entsteht durch Gleichsetzen der Gln. (2.30 und 2.33).

$$d \cdot A \cdot \varrho = Ae \cdot i \cdot A \cdot t \cdot \eta$$

$$d = \frac{Ae \cdot i \cdot t \cdot \eta}{\varrho} \qquad (2.34)$$

Die gebräuchlichste Einheit der Schichtdicke in der Galvanotechnik ist µm (Mikrometer).

Beispiel: Berechnen der durchschnittlichen Dicke einer bei 3 A/dm^2 Stromdichte in 18 min abgeschiedenen Nickelschicht (Ae = 1,095 g/Ah; p_K = 95%; ϱ = 8,8 g/cm^3).

$$d = \frac{Ae \cdot i \cdot t \cdot \eta}{\varrho}$$

Die Maßeinheiten der Größen im Nenner erscheinen als Kehrwert in der Ansatzgleichung

Umrechnung der Maßeinheiten

$$d_{Ni} = \frac{1{,}095\ g \cdot 3\ A \cdot 18\ min \cdot 0{,}95\ cm^3}{Ah \cdot dm^2 \cdot 8{,}8\ g} \qquad \frac{h}{60\ min} \cdot \frac{dm^2}{10^2\ cm^2} \cdot \frac{10^4\ \mu m}{cm}$$

$d_{Ni} = 10{,}6\ \mu m$

Häufig sind Expositionszeiten zu vorgegebener Schichtdicke zu berechnen. Die Berechnungsgleichung entsteht durch Umformen von Gl. (2.34).

Beispiel: Berechnen der Expositionszeit für das galvanische Abscheiden einer durchschnittlich 5 µm dicken Nickelschicht bei 3 A/dm^2 Sromdichte
(Ae = 1,095 g/Ah; p_K = 95%; ϱ = 8,8 g/cm^3).

$$t = \frac{d \cdot \varrho}{Ae \cdot i \cdot \eta}$$

Auch hier werden zweckmäßig die Einheiten der Nennergrößen als Kehrwert in die Ansatzgleichung eingesetzt.

Umrechnung der Maßeinheiten

$$t = \frac{5\ \mu m \cdot 8{,}8\ g \cdot Ah \cdot \quad dm^2}{cm^3 \cdot 1{,}095\ g \cdot 3\ A \cdot 0{,}95} \quad \frac{60\ min}{h} \cdot \frac{10^2\ cm^2}{dm^2} \cdot \frac{cm}{10^4\ \mu m}$$

$$t = 8{,}5\ min$$

2.6.4. Abscheidungsgeschwindigkeit

Die Abscheidungsgeschwindigkeit in der Galvanotechnik kennzeichnet das Verhältnis von Schichtdicke zu einer Zeiteinheit bei 1 A/dm^2 oder einer anderen verfahrenstypischen Stromdichte. Die Abscheidungsgeschwindigkeit trägt meist die Einheit µm/h. Oft wird auch ihr Kehrwert in min/µm angegeben. Derartige Werte gestatten dem Galvaniseur schnelles Abschätzen oder Berechnen der Schichtdicke-Zeit-Beziehungen.

Beispiel: Abscheidungsgeschwindigkeit für galvanisches Vernickeln
$i = 1\ A/dm^2$; $Ae = 1{,}095\ g/Ah$; $p_K = 95\%$; $\varrho = 8{,}8\ g/cm^3$

Aus Gl. (2.34) folgt

$$\frac{d}{t} = \frac{Ae \cdot i \cdot \eta}{\varrho} \qquad (2.35)$$

Umrechnung der Maßeinheiten

$$\left(\frac{d}{t}\right)_{Ni} = \frac{1{,}095\ g \cdot 1\ A \cdot 0{,}95\ cm^3}{Ah \cdot dm^2 \cdot 8{,}8\ g} \quad \frac{dm^2}{10^2\ cm^2} \cdot \frac{10^4\ \mu m}{cm}$$

$$\left(\frac{d}{t}\right)_{Ni} = 11{,}8\ \mu m/h \text{ bei } 1\ A/dm^2$$

Der Kehrwert kann unmittelbar aus dem gewonnenen Ergebnis gebildet werden:

$$\left(\frac{t}{d}\right)_{Ni} = \frac{h}{11{,}8\ \mu m} \cdot \frac{60\ min}{h} \approx 5\ min/\mu m \text{ bei } 1\ A/dm^2$$

2.7. Korrosion

Eine Hauptaufgabe der Galvanotechnik ist der Korrosionsschutz. Die ökonomische Bedeutung der Korrosionsforschung und des Korrosionsschutzes liegt im Verringern der Materialverluste an Werkstoffen, im Erhalten der Metalle, deren Vorrat nicht unerschöpflich ist, und im Sichern der Funktionstüchtigkeit technischer Anlagen. Kenntnisse über Korrosion und Korrosionsschutz sind in jedem Berufszweig notwendig. In diesem Abschnitt werden grundlegende Begriffe und Vorgänge der Korrosion für den Galvaniseur erläutert.

Korrosion ist die von der Oberfläche ausgehende unerwünschte Werkstoffzerstörung durch chemische oder elektrochemische Reaktion mit der Umgebung.

Der Begriff der Korrosion ist von denen der Erosion, Kavitation und des Verschleißes abzugrenzen. Erosion ist die Oberflächenabtragung durch strömende Medien. Bei Kavitation lösen Dampfblasen in bewegten Flüssigkeiten plötzlich Volumenänderungen und damit Druckstöße und Zerstörung aus. Bei Verschleiß wird die Oberfläche mechanisch abgetragen.

2.7.1. Korrosionsschäden

Die Korrosion verursacht beträchtliche Schäden in der Volkswirtschaft. Die Korrosionsschäden umfassen

- direkte Verluste und Primärschäden
  - Werkstoffverluste,
  - Ersatz der korrodierten Werkstücke,
  - Arbeitsaufwand für Wiederherstellung,
  - Kosten für Korrosionsschutz;
- indirekte Verluste und Sekundärschäden
  - Betriebsstörung/Funktionsausfall,
  - Verluste an Produkten durch defekte Behälter und Rohrleitungen,
  - Leistungsminderung (z. B. verminderte Wärmeübertragung),
  - Verunreinigen der Erzeugnisse einschließlich Lebensmittelvergiftung,
  - notwendige Überdimensionierung der Konstruktionen bei unsicherer Korrosionskenntnis,
  - Katastrophen und Explosionen,
  - Unfälle und Erkrankungen durch Korrosionsschäden oder bei Korrosionsschutzarbeiten.

2.7.2. Korrosionsursachen und Korrosionsmedien

Die Ursachen der Korrosion liegen im Werkstoff, in der Konstruktion und im umgebenden Medium. Außerdem fördern Fremdstromeinwirkung (Streuströme) und mechanische Einflüsse die Korrosion. Werkstoffseitig beeinflussen Materialart, -zusammensetzung, -einschlüsse, Wärmebehandlung und Bearbeitung die Korrosion. Konstruktive Korrosionsursachen sind falsche Werkstoffpaarung und Werkstückformen, an denen Korrosionsmedien verweilen können.
Die Medien beeinflussen in Abhängigkeit von ihrer Art, Zusammensetzung und Temperatur die Korrosion. Zu den Korrosionsmedien zählen Atmosphäre, Erdboden, Wasser und aggressive Lösungen. Atmosphärische Einflußfaktoren sind Luftfeuchtigkeit, Staub, chemisch reagierende und elektrolytbildende

Gase (O_2, CO_2, H_2S, SO_2) sowie Temperaturschwankungen. In Chemieatmosphäre wirken zusätzlich Abgase (Cl_2, HCl, NO_2) und Dämpfe (NH_3, organische Lösemittel).
Nach SO_2- bzw. Chlorid-Gehalt gibt es die Atmosphärentypen Land- (L), Stadt- (S), Industrie- (I) und Meeresatmosphäre (M). Nach den klimatologischen Normalwerten der Lufttemperatur, der Luftfeuchte, des Wasserdampfdruckes und der Strahlung werden Klimagebiete klassifiziert (z. B. n - gemäßigt; f - kalt; th - feuchtwarm; ta - trockenwarm). Der Atmosphärentyp, das Klimagebiet und die Aufstellungskategorie bestimmen die Korrosionsaggressivität der Atmosphäre. Der Begriff Aufstellungskategorie bezieht sich auf geographische Einsatzräume der Erzeugnisse mit unterschiedlichen klimatischen Bedingungen. Korrosive Einflußgrößen sind in den TGL 9198, 9199, 9200/01 und 18704 definiert bzw. klassifiziert.
Temperaturwechsel verstärkt die Korrosionserscheinungen durch Schwitzwasserbildung und Wiederverdunstung besonders in Tropengebieten, in unterschiedlich temperierten feuchten Räumen und beim Transport verpackter Metallteile. Auch Handschweiß verursacht Korrosion.
Im Erdboden und in dessen Nähe wirken Feuchtigkeit, Fäulnisprodukte (CH_4, H_2S, NH_3), Bakterien und unterschiedliche Belüftung korrosionsfördernd.
In wäßrigen Medien beeinflußt der pH-Wert die Korrosionsreaktionen.

2.7.3. Korrosionsarten

Die Korrosion läßt sich nach ihren äußeren Erscheinungsformen, nach ihren Einflußfaktoren und den vorherrschenden Reaktionen gliedern.
Erscheinungsformen der Korrosion sind:

- ebenmäßige Korrosion (gleichmäßig flächenhafter Angriff),
- interkristalline Korrosion/Korngrenzenkorrosion (verläuft entlang der Kristallgrenzen),
- transkristalline Korrosion/intrakristalline Korrosion (verläuft durch die Kristalle),
- Lochfraß (kraterförmige oder nadelstichartige Vertiefungen),
- Korrosionsnarbe (stellenweise auftretender flacher Abtrag),
- selektive Korrosion (bevorzugtes Zerstören bestimmter Gefügebestandteile),
- Schichtkorrosion (verläuft parallel zur Verformungsrichtung),
- Korrosion unter Deckschichten/Unterrosten (oft nicht unmittelbar zu erkennen),
- Filigrankorrosion/Fadenkorrosion (verläuft fadenförmig unter Deckschichten),
- Spaltkorrosion (tritt örtlich bei Werkstückverbindungen oder -spalten auf).

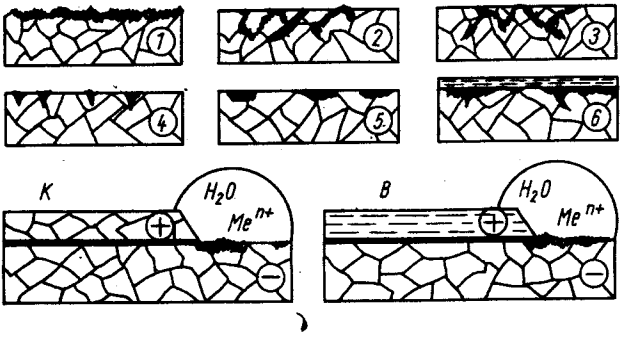


Bild 2.15. Schematische Darstellung einiger Korrosionsarten
1 ebenmäßige Korrosion
2 interkristalline Korrosion
3 transkristalline Korrosion
4 Lochfraß
5 Korrosionsnarbe
6 Korrosion unter Deckschichten
K Kontaktkorrosion (Grundmetall als Lösungselektrode)
B Belagskorrosion

Die Gliederung der Korrosionsarten nach den umfangreichen Einflußfaktoren ist vielgestaltig.

Die Berührungskorrosion tritt auf unter Elektrolyteinwirkung beim Zusammentreffen verschiedener Metalle als Kontaktkorrosion oder bei nichtmetallischen Belägen auf Metallen als Belagskorrosion.

Der Kontaktkorrosion unterliegen galvanisierte Werkstücke mit beschädigter Schicht, andere fertigungstechnische Metallpaarungen und Metalle mit inhomogenen Fremdmetalleinschlüssen. Die Belagskorrosion verläuft an Metallen mit angesetzten Korrosionsprodukten, abgelagerten nichtmetallischen Fertigungsrückständen, den im Betriebsprozeß entstehenden Belägen (Kesselstein) oder mit beschädigten nichtmetallischen Schutzschichten.

Das Belüftungselement bezeichnet die durch unterschiedliche Belüftung ausgelöste Korrosion. Bei Temperaturwechsel in feuchter Atmosphäre entsteht Schwitzwasserkorrosion. Das Berühren von Metallteilen kann Handschweißkorrosion auslösen. Unter anhaltender mechanischer Zugspannung entsteht Spannungsrißkorrosion. Diese Art schließt auch die korrosive Wirkung innerer Werkstoffspannungen ein. Die durch mechanische Reibung in Sauerstoffatmosphäre stellenweise begünstigte Korrosion heißt Reiboxydation. Bei Dauerschwingbelastung entsteht Korrosionsdauerbruch. Die im Betriebsstillstand an Anlagen wirksame Korrosion wird Stillstandskorrosion genannt. Laugeneinwirkung löst Laugenrißkorrosion (Laugensprödigkeit) aus.

Werkstoffspezifische Korrosionsprodukte sind Rost an Eisen und Stahl, Weißrost an Zink, Grünspan und Patina am Kupfer und an dessen Legierungen sowie Spongiose (Schwammbildung) als selektive Graphitausscheidung am Grauguß. Zunder bezeichnet die bei Wärmebehandlung der Werkstoffe entstandenen oxidischen Korrosionsprodukte.

Korrosionsarten werden auch durch Wortkombinationen mit den korrosiven Medien benannt (atmosphärische Korrosion, Korrosion in wäßrigen Medien).

Hinsichtlich Korrosionsreaktionen sind chemische und elektrochemische Korrosion zu unterscheiden.
Zur elektrochemischen Korrosion gehören die Berührungskorrosion mit ihren beiden Arten Kontakt- und Belagskorrosion, das Belüftungs- und das Lokalelement. Das Lokalelement kennzeichnet alle kleinflächigen elektrochemischen Korrosionsformen, deren wirksame Fläche unter 1 mm^2 liegt.
Korrosionselemente bestehen aus Anode, Katode und Elektrolyt.
Sie treten auf bei

- unterschiedlichen Metallen,
- artfremden Stoffen im Gefüge,
- abgelagerten Verbindungen auf der Metalloberfläche,
- unterschiedlichen Gefügestrukturen durch Verformung oder mechanische Beanspruchung,
- örtlichen Unterschieden in Konzentration oder Temperatur der angreifenden Lösung.

Korrosionserscheinungen an einem Werkstück umfassen allgemein mehrere Korrosionsarten.

2.7.4. Korrosionsgrößen

Die durchschnittlichen Werkstoffverluste bei ebenmäßigem Angriff lassen sich materialspezifisch und umgebungsabhängig mit Korrosionsgrößen erfassen.
Der Korrosionsverlust gibt die Masseabnahme je Fläche in g/m^2 an. Der Quotient aus Korrosionsverlust und Zeit ergibt die Korrosionsgeschwindigkeit in g/m^2a (a ist hier die Einheit für die Zeit 1 Jahr).
Der Linearabtrag entspricht dem Dickeverlust, er ergibt sich aus dem Korrosionsverlust durch Division mit der Dichte.
Die lineare Korrosionsgeschwindigkeit wird in µm/a bzw. mm/a angegeben.
Die lineare Korrosionsgeschwindigkeit beträgt für Eisen in Industrieatmosphäre 40 bis 160 µm/a. In gleicher Atmosphäre korrodiert Nickel mit 4,0 bis 5,8 µm/a. Mit den Werten linearer Korrosionsgeschwindigkeiten läßt sich die Eignung der Metalle für bestimmte Korrosionsschutzzwecke einschätzen.
Die Korrosion des beschichteten Eisens wird nach prozentualer Flächenbedeckung mit Rost durch Rostgrade quantitativ belegt.

2.7.5. Korrosionsreaktionen und Korrosionsprodukte

Chemische Korrosion zerstört Metalle durch chemische Reaktion mit der Umgebung. Als Korrosionsprodukte entstehen

- Oxide,
- Hydroxide,
- basische und wasserhaltige Oxide,
- Salze (Karbonate, Sulfide u. a.),
- Hydroxidsalze und Salzgemische.

Dichte Schichten der Korrosionsprodukte einiger Metalle schützen vor weiterem Angriff (Al, Cr). Meist lösen jedoch anhaftende Korrosionsprodukte unter Elektrolyteinwirkung zusätzlich Belagskorrosion aus.
Der Mechanismus elektrochemischer Korrosion entspricht der Wirkungsweise kurzgeschlossener galvanischer Elemente (Korrosionselemente). Zwischen den Zentren unterschiedlicher Potentiale fließt ein Korrosionsstrom. Grundsätzlich wird die Stelle mit dem elektronegativeren Potential elektrochemisch gelöst.
Für die Einschätzung der Kontaktkorrosion kann die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle zugrunde gelegt werden. Bei Belagskorrosion besitzt allgemein das Metall elektronegativeres Potential gegenüber der Deckschicht. An Belüftungselementen werden vorzugsweise schwächer belüftete Stellen elektrochemisch gelöst.
Beim elektrochemischen Lösen geht das Metall unter Elektronenabgabe in den Ionenzustand über. Die Metall-Ionen reagieren sekundär mit Anionen des elektrolytbildenden Mediums zu schwerlöslichen Korrosionsprodukten. Die vom Metall abgegebenen Elektronen entladen Wasserstoff-Ionen aus stark sauren Medien (pH < 4 - Wasserstoffkorrosionstyp) oder setzen Sauerstoff und Wasser zu Hydroxid-Ionen um (pH > 4 - Sauerstoffkorrosionstyp).
Die elektrochemische Korrosion mit Eisen als Lösungselektrode verläuft in den verallgemeinerten Teilreaktionen

$$2\ Fe \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + 4\ e^-$$

$$2\ Fe^{2+} + \tfrac{1}{2}\ O_2 + H_2O \longrightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ OH^-$$

H-Typ	O-Typ
$4\ H_2O \longrightarrow 4\ H^+ + 4\ OH^-$	$O_2 + 2\cdot H_2O + 4\ e^- \longrightarrow 4\ OH^-$
$4\ H^+ + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2$	

$$2\ Fe^{3+} + 6\ OH^- \longrightarrow 2\ Fe(OH)_3$$

$$2\ Fe(OH)_3 \longrightarrow 2\ Fe(OH)O + 2\ H_2O$$

5^+

2.7.6. Kontaktkorrosion

Metallische Schichten können nach ihrem Verhalten bei Kontaktkorrosion klassifiziert werden. Der Korrosionsverlauf hängt von den Potentialen der Metalle ab.
Besitzt das Überzugsmetall elektropositiveres Potential (Cu auf Fe), so ist das Grundmetall bei Kontaktkorrosion Lösungselektrode (Anode). Das Überzugsmetall verhält sich katodisch und korrodiert nicht elektrochemisch.
Überzugsmetalle mit elektronegativerem Potential (Zn auf Fe; Sn auf Cu) werden bei Kontaktkorrosion elektrochemisch gelöst (Anode). Sie bilden anodische Überzüge und schützen in gewissem Umfang freie Stellen des Grundmetalls (Fernschutzwirkung).
Chemische Korrosion der Deckschicht beeinträchtigt die Fernschutzwirkung.
Anodische Überzüge besitzen katodische Schutzwirkung gegenüber dem Grundmetall, das bei Kontaktkorrosion zur Katode wird.
Passive Überzugsmetalle (Cr auf Fe; Cr auf Ni; Ni auf Cu) besitzen praktisch elektropositiveres Potential. Bei Kontaktkorrosion wird das theoretisch edlere Grundmetall elektrochemisch gelöst.
Das Korrosionsverhalten von Kadmium auf Eisen weicht von diesen drei genannten Grundtypen der Kontaktkorrosion metallischer Schichten ab. Trotz elektropositiveren Standardpotentiales gegenüber Eisen ($\varepsilon^{\circ}_{Cd/Cd^{2+}}$ = -0,40 V; $\varepsilon^{\circ}_{Fe/Fe^{2+}}$ = -0,44 V) wird Kadmium praktisch bei Kontaktkorrosion bevorzugt elektrochemisch gelöst und bildet anodischen Überzug für Eisen. Es ist anzunehmen, daß bei diesem Korrosionsmechanismus zum Teil Eisen(III)-Ionen potentialbestimmend wirken.

2.7.7. Korrosionsschutz

Wirksamer Korrosionsschutz ist materialökonomische Zielstellung der Volkswirtschaft und ein Aufgabengebiet der Galvanotechnik.
Der Korrosionsschutz gliedert sich in aktive und passive Maßnahmen. Der aktive Korrosionsschutz mindert die korrosive Wirkung der Einflußfaktoren durch

- korrosionsschutzgerechte Projektierung und Konstruktion hinsichtlich Werkstoffpaarung und Werkstückformung,
- Einsatz korrosionsbeständiger oder korrosionsträger Werkstoffe,
- korrosionseinschränkenden Umweltschutz (Wirkung der Korrosionsmedien abschwächen),
- Inhibieren (Hemmen) der Korrosionsreaktionen durch Zusatzstoffe (Korrosionsinhibitoren) oder Fremdstrom (katodischer und anodischer Korrosionsschutz).

Korrosionsinhibitoren passivieren die Oberfläche (Passivatoren = Oxydationsmittel) bzw. bilden Adsorptionsschichten (organische Inhibitoren) oder korrosionshemmende Dämpfe (Dampfphaseninhibitoren = flüchtige Nitrite).
Beim katodischen Korrosionsschutz werden Metallkonstruktionen durch Fremdstrom von Gleichstromquellen oder Opferanoden soweit katodisch polarisiert, daß ihre elektrochemische Reaktion mit der Umgebung ausbleibt.
Der anodische Korrosionsschutz ist eine Fremdstrompassivierung legierter Stähle.
Der passive Korrosionsschutz umfaßt das Beschichten und Umwandeln der Oberfläche. Er wird nach Belagsart oder Auftragungsverfahren gegliedert.
Korrosionsschutzbeläge sind

- metallische Schichten,
- organische Schichten (Fette, Öle, Wachse, Farben, Lacke, Plaste und Elaste),
- anorganische Schichten (Emaille, Glas, Keramik und Zement).

Durch Oberflächenumwandlung entstehen oxidische und salzartige Schichten.
Schutzschichten werden erzeugt durch die Grundoperationen

- Tauchen,
- Spritzen,
- Fluten,
- Streichen/Rollen.

Galvanisieren erfolgt in der Grundoperation Tauchen.

Der temporäre (zeitweilige) Korrosionsschutz bei Fertigung und Verpackung umfaßt aktive und passive Korrosionsschutzmaßnahmen für Transport und Lagerung. Temporäre Korrosionsschutzmittel sind Fette, Öle, Wachse, Abziehlacke, Korrosionsschutzpapiere und -inhibitoren.
Die Tauch- und Elektrolyseprozesse der Galvanotechnik erfordern ein galvanisiergerechtes Konstruieren der Werkstücke.
Grundforderungen galvanisiergerechter Konstruktion sind:

- Die Verfahrenslösungen müssen die zu beschichtenden Flächen allseitig umspülen und selbsttätig ablaufen können;
- Bohrungen sind durchgängig zu führen (keine Grundbohrungen);
- die Stromübertragung muß werkstoffseitig und querschnittmäßig gewährleistet sein;
- es sind Kontaktmöglichkeiten zu schaffen, die dekoratives Aussehen und funktionale Eigenschaften nach dem Galvanisieren nicht beeinträchtigen;
- getrennte Beschichtungsmöglichkeit für zu fügende Teile;
- Paßfähigkeit nach dem Galvanisieren;
- Formgestaltung darf nicht zu elektrischem Abschirmen führen und muß für beanspruchte Flächen möglichst gleiche Schichtdicke gewährleisten (keine starke Profilierung, keine scharfen Ecken und Kanten).

Für korrosionsschützende galvanische Schichten wird gefordert:

- richtige Wahl des Überzugsmetalls hinsichtlich seines chemischen und elektrochemischen Korrosionsverhaltens,
- standardgerechte Schichtdicke,
- porenfreie bzw. porenarme und haftfeste Schicht durch geeignete Werkstoffauswahl, exakte Oberflächenglättung, -reinigung und -aktivierung sowie Einhalten der Elektrolyt- und Elektrolyseparameter,
- eventuell zusätzliches Passivieren, Verdichten oder Konservieren.

Der Galvaniseur sichert mit seiner exakten Arbeitsausführung einen wirksamen Korrosionsschutz und trägt Verantwortung für das Vermeiden primärer und sekundärer Korrosionsschäden.

3. Verfahrenstechnische Grundlagen

Kenntnisse über technologische Begriffe und Vorgänge, Richtlinien für Ansatz, Betrieb und Korrektur der Verfahrenslösungen, Schicht- und Elektrolyteigenschaften sowie deren Prüfmethoden bilden die verfahrenstechnischen Grundlagen der Galvanotechnik.

3.1. Lösungen und Elektrolyte

Die galvanischen Verfahren sind Tauchprozesse in wäßrigen Lösungen mit bzw. ohne äußere Spannung.
Verfahrenstechnisch werden in der Galvanotechnik allgemein nur die Flüssigkeiten für fremdstromlose Prozeßführung als Lösungen bezeichnet. Der Elektrolytbegriff kennzeichnet elektrochemisch alle dissoziierten Flüssigkeiten, er wird in der galvanischen Verfahrenstechnik eingeengt angewendet für die Elektrolyseverfahrenslösungen.

3.1.1. Wasser - Bedeutung des Wassers in der Galvanotechnik

Mit Wasser werden in der Galvanotechnik Verfahrenslösungen angesetzt, gekühlt bzw. beheizt und ihre Verschleppungs-, Versprühungs- und Verdunstungsverluste ergänzt.
Das Wasser für galvanische Betriebsprozesse wird als Leitungswasser entnommen oder durch industrielle Brauch- oder Abwasseraufbereitung gewonnen. Einige Verfahren erfordern entionisiertes Wasser.
Wasser ist wegen seines Dipolcharakters und seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstante (s. Abschn. 2.1.) ein gutes Lösemittel für Salze und andere Stoffe.
Nichtaufbereitetes Rohwasser ist durch grobe und kolloidale organische oder mineralische Schwimm-, Schweb- und Sinkstoffe sowie gelöste Salze und Gase verunreinigt. Lösliche Salzverunreinigungen sind Karbonate, Hydrogenkarbonate, Chloride und Nitrate von Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn und Al. Die elektrochemisch wirksamen Ionen würden die beabsichtigten katodischen und anodischen Reaktionen beeinträchtigen, mit Elektrolytbestandteilen unerwünscht reagieren, Stromausbeute, Streufähigkeit und Haftfestigkeit verringern sowie verfärbte, fleckige, streifige, porige, spröde oder rauhe Schichten verursachen.
Kolloide Verunreinigungen liefern kataphoretisch Schichteinschlüsse und mindern dekoratives Aussehen und Korrosionsschutzwert.

Gelöste Gase (O_2, CO_2, Cl_2, H_2S) können Elektrolytbestandteile umsetzen und das Elektrodenmaterial chemisch angreifen.
Die Wasseraufbereitung umfaßt mechanisches Klären und Filtern, Entkeimen und Entgasen, Entsäuren (Entkarbonisieren), Ausfällen und Abtrennen von Eisen- und Manganverbindungen, Enthärten und Vollentsalzen.

3.1.1.1. Wasserhärte und Enthärtung

Die Wasserhärte wird durch Kalzium- und Magnesiumverbindungen verursacht und mit dem Kalziumoxidgehalt graduiert. Nach den gebundenen Säurerest-Ionen und deren Verhalten beim Erwärmen sind zu unterscheiden

- Karbonathärte KH = temporäre (zeitweilige) Härte, Karbonate und Hydrogenkarbonate des Ca und Mg,
- Nichtkarbonathärte NKH = permanente (bleibende) Härte, Sulfate, Chloride und Nitrate des Ca und Mg.

Die Summe aus KH und NKH liefert die Gesamthärte GH.
Für Wasserhärteangaben ist der Gehalt dieser Salze auf CaO umzurechnen.

Die Wasserhärte bezieht sich auf den Gehalt an CaO in mol/m^3, mol/l oder mmol/l. In der Betriebspraxis und in verfahrenstechnischen Anleitungen erfolgt die Angabe der Wasserhärte in ^{o}dH (Grad deutscher Härte) oder in mval/l.

10 mg CaO in 1 Liter Wasser entsprechen 1 ^{o}dH.

Für Umrechnungen gilt:

1 ^{o}dH $\triangleq$ 0,179 mmol/l $\triangleq$ 0,357 mval/l.

Tabelle 3.1. Wasserhärte

Härtegrad ^{o}dH	Stoffmengenkonzentration der Härtebildner mmol/l	Eigenschaft
0 ... 4	0 ... 0,7	sehr weich
4 ... 8	0,7 ... 1,5	weich
8 ... 12	1,5 ... 2,2	mittelhart
12 ... 18	2,2 ... 3,2	ziemlich hart
18 ... 30	3,2 ... 5,4	hart
über 30	über 5,4	sehr hart

Die Härte des Wassers für die meisten galvanotechnischen Verfahrenslösungen und Spülprozesse darf maximal 15 ^{o}dH (2,685 mmol/l CaO) betragen. Für spezielle Verfahren (z. B. Edelmetallabscheidung oder Reduktionsverfahren) wird für Ansatz, Korrektur und Spülen vollentsalztes Wasser gefordert.

Die härtebildenden Hydrogenkarbonate setzen sich beim Sieden thermisch zu unlöslichen Karbonaten um, die als Kesselstein ausfallen.

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{T} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Die Wasserenthärtung im Rahmen der Wasseraufbereitung erfolgt nach Kalk-, Soda-, Phosphat- oder Ionenaustausch-Verfahren (z. B. Wofatit-Verfahren).

Kalziumhydroxid (Kalk) und Natriumkarbonat (Soda) fällen Ca-Ionen als Karbonat bzw. Mg-Ionen als Hydroxid oder Karbonat.

$$Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ CaCO_3 + 2\ H_2O$$

$$Mg^{2+} + 2\ HCO_3^- + 2\ Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ CaCO_3 + Mg(OH)_2 + 2\ H_2O$$

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2\ Na^+$$

$$Mg^{2+} + Na_2CO_3 \longrightarrow MgCO_3 + 2\ Na^+$$

Analoge Reaktionen erfolgen mit Trinatriumphosphat (Na_3PO_4). Aus ökonomischen Gründen dient das Phosphatverfahren nur zur eventuell notwendigen Nachenthärtung.
Wofatit ist eine Warenbezeichnung für Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis (Styrolsulfonsäurepolymerisat, Phenolsulfonsäurekondensat, Polyakrylat, Polystyrol u. a. Polymerisate bzw. Polykondensate) mit reversibel austauschaktiven Gruppen. Kationenaustauscher (Na- oder H-Wofatite) binden härtebildende Ca- und Mg-Ionen und werden anschließend mit NaCl oder HCl-Lösung regeneriert.

$$2\ Na\text{-}Wof + Ca^{2+} \longrightarrow Ca\text{-}Wof_2 + 2\ Na^+$$

$$Ca\text{-}Wof_2 + 2\ NaCl \longrightarrow 2\ Na\text{-}Wof + Ca^{2+}$$

Das Symbol Wof kennzeichnet das Stützgerüst des Ionenaustauschers mit dem Rumpf seiner austauschaktiven Gruppen.

3.1.1.2. Vollentsalzung

Die Vollentsalzung beseitigt alle Metall- und Säurerest-Ionen der im Wasser gelösten Salze durch Ionenaustauscher oder Destillation und liefert entionisiertes Wasser.
Beim Ionenaustausch werden zunächst Metall-Ionen an den Kationenaustauscher H-Wofatit gebunden und nachfolgend im nachgeschalteten Anionenaustauscher Säurerest-Ionen gegen Hydroxid-Ionen ausgetauscht.

$$Me^{n+} + n\ H\text{-}Wof \longrightarrow Me\text{-}Wof_n + n\ H^+$$

$$An^{n-} + n\ OH\text{-}Wof \longrightarrow An\text{-}Wof_n + n\ OH^-$$

Die moderne industrielle Galvanotechnik löst zweckmäßig mit Ionenaustauscher-Anlagen gleichzeitig die Forderungen der Wassereinsparung und Abwasserreinigung.

3.1.2. Lösungen

Lösungen sind homogene Gemenge (Dispersion) von zwei oder mehreren Stoffen. Sie bestehen aus Lösemittel (Dispersionsmittel) und gelöstem Stoff (disperse Phase). Im engeren Sinn erfaßt der Lösungsbegriff nur Systeme mit flüssigem Lösemittel.

3.1.2.1. Lösungsarten

Lösungsarten werden nach verschiedenen Gesichtspunkten unterschieden

- Art des Lösemittels (wäßrig, alkoholisch u. a.),
- Art des gelösten Stoffes (Säure-, Salz- u. a.),
- Sättigungsgrad (ungesättigt, gesättigt, übersättigt),
- Konzentrationsmaße (molar, normal),
- Teilchengröße des gelösten Stoffes oder nach Anzahl der Atome im Teilchen
  a) echte Lösung = feindisperses System
     Teilchendurchmesser $< 10^{-3}$ µm
     Atomzahl/Teilchen $2.:.10^{3}$
  b) kolloide Lösung = kolloiddisperses System
     Teilchendurchmesser 10^{-3} ... 10^{-1} µm
     Atomzahl/Teilchen 10^{3} ... 10^{9}
  c) Suspension = grobdisperses System
     Teilchendurchmesser $> 10^{-1}$ µm
     Atomzahl/Teilchen $> 10^{9}$.

Echte Lösungen umfassen molekulardisperse Systeme (gelöste Moleküle von Nichtelektrolyten) und ionendisperse Systeme (Elektrolyte zerfallen beim Lösen in Ionen). Die Teilchen sind optisch nicht erkennbar, sedimentieren nicht und lassen sich nicht durch Filtern vom Lösemittel abtrennen. Kolloide sind Molekülanhäufungen oder Makromoleküle gleicher Stoffe, sie adsorbieren Ionen oder andere Moleküle und besitzen relativ große Oberfläche. Kolloiddisperse Systeme entstehen aus Suspensionen durch Zerteilen (Dispersion) oder aus echten Lösungen durch Zusammenlagern von Teilchen (Aggregation) bei Übersättigung, Fällungs-, Hydrolyse- oder Polymerisationsreaktion. Unter Temperatureinfluß oder durch elektrostatische Wirkung können Kolloide reversibel oder irreversibel zum größeren Teilchenverband ausflocken (Koagulation). Das Wiederauflösen koagulierter Kolloide heißt Peptisieren.

Nach ihrem Verhalten zum Lösemittel werden lyophobe (flüssigkeitsabweisende) und lyophile (flüssigkeitsfreundliche) Kolloide unterschieden. Bezogen auf das Lösemittel Wasser sind Kolloide hydrophob (z. B. Metallsulfide) oder hydrophil (z. B. Hydroxide). Kolloide werden durch Tyndall-Effekt (Lichtstrahl) sichtbar, sie sedimentieren in Ultrazentrifugen und lassen sich durch Ultrafilter vom Lösemittel trennen. Sie unterliegen im elektrischen Feld der Elektrophorese (s. Abschnitt 2.2.).
Suspensionen sind trüb, ihre Teilchen sind optisch mit bloßem Auge sichtbar, sedimentieren und können durch Papier- oder Tuchfilter vom Lösemittel bzw. von feindispersen Lösungen abgetrennt werden.

3.1.2.2. Chemisch-physikalische Stoffmengenbegriffe

Die quantitative Lösungskennzeichnung erfordert definierte Stoffmengenbegriffe und Einheiten.
Die Stoffmenge n ist die Grundgröße des Internationalen Einheitensystems (SI) für die Teilchenmenge (Objektmenge). Oft wird sie noch mit dem veralteten Begriff Molzahl benannt. Die Grundeinheit der Stoffmenge ist das Mol mit dem Einheitenzeichen mol. Dezimale Teile oder dekadische Vielfache dürfen mit den gesetzlichen Einheitenvorsätzen gebildet werden (µmol, mmol, kmol). Die Definition für die Grundeinheit lautet:

1 mol ist die Stoffmenge, die aus ebensoviel Teilchen besteht, wie Atome in 0,012 kg des $_{12}C$-Nuklides enthalten sind.

Die Teilchenmenge je Mol ist durch die Avogadro-Konstante N_A festgelegt (Größe = Zahl x Einheit),

$$N_A = 6{,}02252 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} \qquad (3.1)$$

Der maßeinheitenlose Zahlenwert heißt Avogadro-Zahl N_0 ($\hat{=}$ Loschmidt-Zahl N_L) und gilt für alle Teilchenarten von Elementen und Verbindungen (Atome, Moleküle, Ionen).
Molare Größen sind intensive Größen. Sie haben in jeder Teilmenge des Systems den gleichen Wert und werden durch große lateinische Druckbuchstaben symbolisiert. Dazu gehören

- molare Masse (Molmasse) M,
- molares Volumen (Molvolumen) V,
- molare Masse der Äquivalente (Valmasse) $M_{\ddot{A}}$.

Die molaren Größen entstehen bei Division der zugehörigen extensiven Größen durch die Teilchenmenge:

$$M = \frac{m}{n}\ g/mol \qquad (3.2)$$

Äquivalentbegriffe bezeichnen grundsätzlich wertigkeitsabhängige Teile. Die molare Masse der Äquivalente ist der Quotient aus molarer Masse der Verbindung und wirksamer Wertigkeit.

$$M_{\ddot{A}} = \frac{M}{z}\ g/mol \tag{3.3}$$

Die wirksame Wertigkeit entspricht bei Säuren der Anzahl der H-Atome, bei Hydroxiden der Anzahl der OH-Gruppen und bei Salzen dem Produkt Anzahl der Säurerest-Ionen mal Oxydationsstufe. Die Anzahl wird jeweils auf 1 Molekül (= 1 Formelansatz) bezogen.
Für die molare Masse der Äquivalente läßt sich analog Gl. (3.2) eine Beziehung zur Äquivalentmenge $n_{\ddot{A}}$ formulieren

$$M_{\ddot{A}} = \frac{m}{n_{\ddot{A}}}\ g/mol \tag{3.4}$$

Werden in Gl. (3.3) die intensiven Größen durch ihre Quotienten ersetzt, so entsteht eine Berechnungsgleichung für die Äquivalentmenge:

$$n_{\ddot{A}} = z \cdot n\ mol \tag{3.5}$$

Äquivalentgrößen werden mitunter noch mit der Einheit Val (Einheitszeichen val) benannt.

3.1.2.3. Konzentrationsmaße

Konzentrationsmaße kennzeichnen das Verhältnis der Mengenanteile der gelösten Komponente i zu denen der Lösung (Lösung = gelöster Stoff + Lösemittel).
Die Verhältnisgröße wird stoffmengen-, masse- oder volumenbezogen bzw. prozentual formuliert (Tab. A 6).

- Masseprozent $$c_{M\%} = \frac{m_i}{m_{Lösung}} \cdot 100\% \tag{3.6}$$

- Volumenprozent $$c_{Vol\%} = \frac{V_i}{V_{Lösung}} \cdot 100\% \tag{3.7}$$

- Molprozent $$c_{Mol\%} = \frac{n_i}{n_{Lösung}} \cdot 100\% \tag{3.8}$$

- Molalität (m = molal) $$c_m = \frac{n_i}{m_{Lösemittel}}\ mol/kg \tag{3.9}$$

- Molarität (M = molar) $$c = \frac{n_i}{V_{Lösung}}\ mol/l \tag{3.10}$$

- Normalität (N = normal) (Äquivalentkonzentration)

$$c_{\ddot{A}} = \frac{n_{\ddot{A},i}}{V_{Lösung}} = \frac{n_i \cdot z}{V_{Lösung}} \quad mol/l \qquad (3.11)$$

Verfahrenstechnisch werden Konzentrationen meist mit dem Masseanteil m in einem bestimmten Lösungsvolumen angegeben (g/l, kg/hl). Diese Einheiten sind nicht kohärent. Als Umrechnung gilt

10 g/l $\hat{=}$ 1 kg/100 l

Volumenbezogene Konzentrationsmaße unterliegen dem Temperatureinfluß. Die Gln. (3.10 und 3.11) liefern den Zusammenhang zwischen Molarität und Normalität.

$$c = \frac{c_{\ddot{A}}}{z} \; ; \; c_{\ddot{A}} = c \cdot z \qquad (3.12)$$

Für Schwefelsäurelösung gilt

1 M H_2SO_4 $\hat{=}$ 2 N H_2SO_4; 1 N H_2SO_4 $\hat{=}$ 0,5 M H_2SO_4

Bei der wirksamen Wertigkeit z = 1 stimmen Molarität und Normalität überein.

1 M HCl $\hat{=}$ 1 N HCl

Beispielaufgaben zur Normalität:

80 g NaOH (fest) bilden in 4 l Lösung eine 0,5 normale (0,5 N) Lösung. Die Gln. (3.4 und 3.11) ergeben

$$c_{\ddot{A}} = \frac{m \cdot z}{M \cdot V} = \frac{80\ g \cdot 1\ mol}{40\ g \cdot 4\ l}, \quad c_{\ddot{A}} = 0{,}5\ mol/l = 0{,}5\ N$$

Der erforderliche Masseanteil für Lösungen bestimmter Normalität wird mit umgestelltem Gleichungsansatz berechnet.

$$m = c_{\ddot{A}} \cdot M \cdot z \cdot V$$

Für 5 l 0,1 N NaOH sind 20 g des 100%igen Stoffes erforderlich.

$$m = \frac{0{,}1\ mol \cdot 40\ g \cdot 1 \cdot 5\ l}{1\ mol} = 20\ g$$

Bei verdünnten Ausgangslösungen wird prozentual höherer Anteil benötigt. Der Ansatz von 5 l 0,1 N NaOH-Lösung erfordert 50 g 40%ige NaOH-Lösung (Natronlauge).

$$m_{40\%} = \frac{m_{100\%}}{40\%} = \frac{20\ g}{0{,}40} = 50\ g$$

Das erforderliche Volumen der Ausgangslösung ergibt sich durch Division mit deren Dichte. Die Dichte 40%iger NaOH-Lösung beträgt 1,434 g/ml (Tab. A 8).

$$V = \frac{m}{\varrho} = \frac{50 \text{ g } 40\%\text{ige NaOH-Lösung ml}}{1{,}434 \text{ g}} = 34{,}9 \text{ ml}$$

Damit ergeben 34,9 ml 40%ige Natronlauge 5 l 0,1 N NaOH-Lösung.

3.1.2.4. Dichte

Die Dichte von Flüssigkeiten ist eine volumenbezogene Masseangabe mit der SI-Einheit kg/m^3 bzw. mit einer der folgenden, zueinander kohärenten Einheiten kg/dm^3, kg/l, g/cm^3 oder g/ml. Wegen ihrer indirekten Beziehung zu dem sich beim Erwärmen ausdehnenden Volumen nimmt die Dichte mit steigender Temperatur ab.

3.1.2.5. Richtlinien für das Herstellen von Lösungen

Lösungen entstehen durch das Auflösen von Feststoffen, Mischen gleichartiger oder Verdünnen konzentrierter Lösungen. Beim Lösungsansatz sind zu beachten

- Löslichkeit, Lösungswärme, Giftwirkung und chemische Reaktion der zu lösenden Stoffe,
- Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit der verwendeten Behälter und Geräte,
- Arbeitsschutzanordnungen bezüglich Arbeitsschutzkleidung und -mittel sowie sicherheitstechnischer Anlagen,
- exaktes Messen und Wiegen.

Die beim Lösen verbrauchte bzw. freigesetzte Wärme heißt Lösungswärme oder Lösungsenthalpie. Das Auflösen der meisten Metallsalze verläuft endotherm und wird durch Erwärmen begünstigt.
Ätzalkalien (NaOH, KOH) und Mineralsäuren (H_2SO_4, H_3PO_3, HCl) werden exotherm gelöst. Ihr Lösen und Mischen hat in Richtung des Konzentrationsgefälles zu erfolgen.
Wasser oder verdünnte Lösungen sind vorzulegen und zu lösende Stoffe langsam unter vorsichtigem Rühren zuzugeben. Lokales Überhitzen führt zum Verspritzen der Lösung, zur Entwicklung giftiger Gase und Dämpfe sowie zu Behälterschäden.
Das Ansetzen von wäßrigen Maßlösungen und galvanotechnischen Verfahrenslösungen erfolgt allgemein in den Schritten:

- Behälter etwa zur Hälfte bis zu zwei Drittel mit Wasser füllen,
- eingewogene bzw. abgemessene Stoffmenge zusetzen und lösen,

- Lösemittel bis zur Eichmarke auffüllen,
- sorgfältig durchmischen.

Mitunter ist zusätzlich Filtern erforderlich. Beim Ergänzen von Chemikalien ist sinngemäß zu verfahren. An Großanlagen werden die Substanzen im Lösebehälter zugesetzt und über Filter-Pumpen-Systeme der Anlage zugeführt.
Gesättigte Lösungen entstehen durch Filtern übersättigt hergestellter Lösungen.
Häufig werden nach erfolgtem Lösungsansatz Dichteprüfungen, pH-Wertkontrollen, Analysen und Arbeitsproben gefordert.

3.1.2.6. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

Die Löslichkeit kennzeichnet die maximale Sättigungskonzentration von Lösungen. Sie hängt ab von der Art des zu lösenden Stoffes, von der Art und Temperatur des Lösemittels sowie vom Druck bei gelösten Gasen. Mit steigender Temperatur nimmt meist die Löslichkeit fester Stoffe in flüssigen Lösemitteln zu.
Die Löslichkeit der Gase erhöht sich mit abnehmender Temperatur und mit steigendem Druck.
Löslichkeiten werden temperaturbezogen als Menge des gelösten Stoffes je Lösungsmenge oder je Lösemittelmenge angegeben.
Für schwerlösliche Elektrolyte drückt das Löslichkeitsprodukt L die Sättigungskonzentration aus. Das Löslichkeitsprodukt ist ein Ionenprodukt für die Gleichgewichtsreaktion Auflösen - Kristallisieren.

$$\left[\mathrm{Kat \cdot An}\right]_{fest} \underset{\text{Kristallisieren}}{\overset{\text{Lösen}}{\rightleftharpoons}} \left[\mathrm{Kat^+ + An^-}\right]_{gelöst}$$

$$K_c = \frac{c_{Kat^+} \cdot c_{An^-}}{c_{Kat\,An}}$$

$$L = c_{Kat^+} \cdot c_{An^-} \qquad (3.13)$$

Die Maßeinheit des Löslichkeitsproduktes ist eine Potenz von mol/l, deren Exponent von der Anzahl der Zerfallprodukte abhängt.

$$L_{AgCl} = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{mol^2/l^2}$$

$$L_{cu_2S} = c^2_{Cu^+} \cdot c_{S^{2-}} = 2 \cdot 10^{-47}\ \mathrm{mol^3/l^3}$$

Über das Löslichkeitsprodukt läßt sich die Ionenkonzentration schwerlöslicher Elektrolyte berechnen. Beim binären Silberchlorid (zerfällt in zwei Ionenarten) sind Silber-Ionen- und Chlorid-Ionenkonzentration gleich.

$$L_{AgCl} = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = c^2_{Ag^+} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}\ mol^2/l^2$$

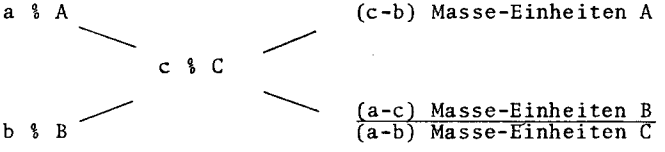
Die Quadratwurzel ergibt die Silber-Ionenkonzentration der Lösung

$$c_{Ag^+} = 1{,}05 \cdot 10^{-5}\ mol/l$$

3.1.2.7. Mischungsrechnung

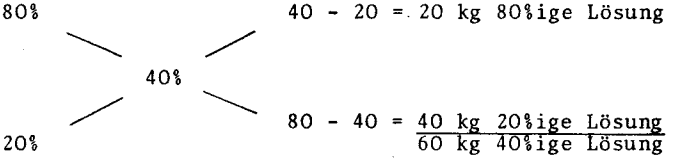
Die für das Mischen und Verdünnen von Lösungen erforderlichen Masse- oder Volumenanteile lassen sich mit Mischungskreuz schnell berechnen.

Mischungskreuz Lösung A + Lösung B ⟶ Lösung C (Gemisch)

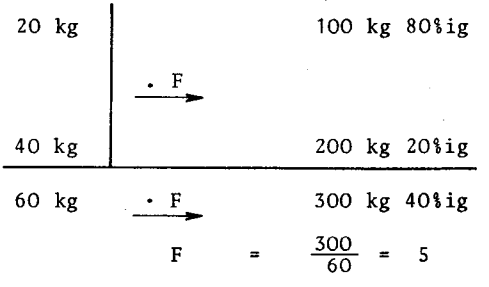


Bei Vol%-Angaben ist analog mit Volumen-Einheiten zu rechnen. Nach diesem Schema können auch Temperatur-Volumen-Beziehungen beim Mischen von Flüssigkeiten unterschiedlicher Temperatur mit hinreichender Genauigkeit (spezifische Wärme und Dichte der Lösungen unterscheiden sich) ermittelt werden.

Beispiel: Mischen von 80%iger mit 20%iger zu 40%iger Lösung



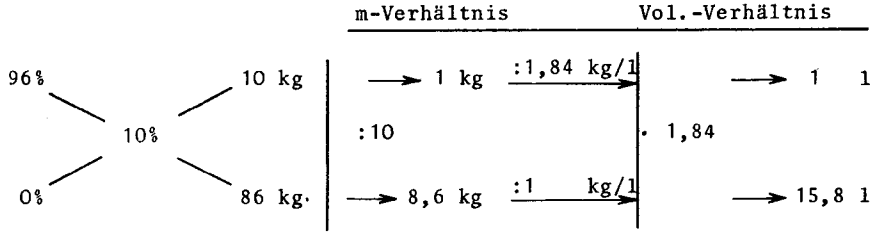
Diese Berechnung gilt für 60 kg Lösung. Bei anderen definiert vorgegebenen Gesamtmasseangaben (z. B. 300 kg) wird mit Proportionalitätsfaktor umgerechnet.



Ist eine Komponente Wasser, so wird dafür die Konzentration 0% eingesetzt. Mischungsverhältnisse beziehen sich auf Masse- oder Volumenanteile.

Beispiel

Beim Mischen von 96%iger H_2SO_4 (ϱ = 1,84 kg/l) mit Wasser (0%, ϱ = 1 kg/l) zu 10%iger Lösung gilt das Schema:



Masse-Verhältnis: $H_2SO_4 : H_2O = 1 : 8,6$

Volumen-Verhältnis: $H_2SO_4 : H_2O = 1 : 15,8$

Endkonzentrationen c = x% werden mit Mischungsgleichung berechnet

$$c = \frac{m_A \cdot c_A + m_B \cdot c_B}{m_A + m_B} \qquad (3.14)$$

m Masse

c Konzentration

Beispiel

Für das Berechnen der Endkonzentration der Lösung, die beim Mischen von 2 kg 90%iger mit 6 kg 10%iger Ausgangslösung entsteht, gilt das Schema

$$c = \frac{2 \cdot 0,9 + 6 \cdot 0,1}{2 + 6} = \frac{2,4}{8} = 0,30 \triangleq 30\%$$

Bei vorgegebenen Volumenanteilen mit Masseprozentangaben ist zusätzlich die Dichte in die Berechnung einzubeziehen.

Beispiel

Das Mischen von 1 l 36%iger HCl (ϱ = 1,18 kg/l) mit 3 l H_2O (0%, ϱ = 1 kg/l) liefert eine 10%ige Säurelösung.

$$c = \frac{1\ l \cdot 1,18\ kg/l \cdot 0,36 + 0}{1\ l \cdot 1,18\ kg/l + 3\ l \cdot 1\ kg/l} = \frac{0,42}{4,18} = 0,10 \triangleq 10\%$$

3.1.3. Elektrolyte

Der Elektrolytbegriff wird nachfolgend stets im Sinne der galvanischen Verfahrenstechnik für Verfahrenslösungen mit äußerer Spannungsquelle gebraucht. Für Elektrolyte gelten entsprechend ihrem Charakter wäßriger Lösungen alle Sachverhalte, Richtlinien und Berechnungen des Abschnitts 3.1.2. (Lösungen).

Dieser Abschnitt enthält nur Grundsätze der Elektrolytzusammensetzung und -korrektur, die speziellen Substanzarten,deren Konzentration und Wirkung sind im verfahrenstechnischen Teil (Abschn. 6.) aufgeführt.
Elektrolyte werden nach Verfahrensart mit dem abzuscheidenden Metall bzw. beabsichtigten Verfahren (z. B. Kupferelektrolyt, Oxydationselektrolyt) und nach der Anionenbasis (Elektrolyttyp) bezeichnet. Elektrolyttypen der Galvanotechnik sind z. B.

- Sulfatelektrolyte (schwefelsauer) SO_4^{2-},
- Diphosphatelektrolyte (Pyrophosphat-) $P_2O_7^{4-}$,
- Zyanidelektrolyte (zyanidisch-alkalisch) CN^-,
- Fluoroboratelektrolyte (borflußsauer) BF_4^-.

Bezüglich Reaktion werden saure und alkalische Elektrolyte unterschieden.

3.1.3.1. Elektrolytbestandteile

Elektrolyte für galvanische Metallabscheidung enthalten

- Metallträger,
- Zusatzstoffe zur Elektrolysebeeinflussung (Leitfähigkeit, Anodenlöslichkeit, Pufferung, Komplexbildung, Streufähigkeit),
- Zusatzstoffe zur Beeinflussung funktioneller Schichteigenschaften (Korngröße, Glanz, Duktilität, Härte, Verschleiß, Farbe, Porosität, elektrische Leitfähigkeit).

Meist erfüllen Zusatzstoffe mehrere elektrolyse- und schichtbeeinflussende Aufgaben.
Metallträger sind die Hauptbestandteile der Elektrolyte, aus deren Ionen die gewünschte katodische Metallabscheidung erfolgt. Chemikalien mit hohem Dissoziationsgrad (Mineralsäuren, Alkalihydroxide und -salze) verbessern die Leitfähigkeit. Die Anodenlöslichkeit kann durch aktivierende Substanzen (Chloride) verbessert oder durch inhibierende Wirkung im Sinne des Lösens der Ionen mit höherer Oxydationsstufe beeinflußt werden. Puffersubstanzen wurden im Abschnitt 2.2. beschrieben. Komplexbildner ermöglichen häufig das Lösen wasserunlöslicher Schwermetallverbindungen (Zyanide, Hydroxide), verringern die Ionenkonzentration (Ionenaktivität) und beeinflussen dadurch Polarisation, Streufähigkeit und Schichtstruktur.
Die Strukturbeeinflussung wird im Abschnitt 3.3. beschrieben. Porenbildung vermindern Oxydationsmittel, Netzmittel (Tenside) oder indirekt auch Puffersubstanzen.

3.1.3.2. Elektrolytverunreinigungen

Elektrolyte enthalten oft molekular-, ionen-, kolloid- oder grobdisperse Verunreinigungen. Diese gelangen durch Wasser, Elektrolytverschleppung, Gase und Schwebestoffe der Arbeitsraumatmosphäre, Galvanisiergut, Gestellmaterial, verunreinigte Anoden, Chemikalien, Behälter und Geräte in den Elektrolyt. Als Verunreinigungen wirken auch unbeabsichtigt gebildete Reaktionsprodukte und elektrolyteigene Substanzen in zu hoher Konzentration. Elektrolytverunreinigungen verursachen unerwünschte chemische und elektrochemische Reaktionen und beeinträchtigen die Schichteigenschaften. Ihre verfahrensspezifische Wirkung und Beseitigung wird bei den entsprechenden Verfahrensbeschreibungen (Abschn. 6.) erläutert.

3.1.3.3. Elektrolytkorrektur

Die Elektrolytkorrektur umfaßt das Ergänzen von Metallträgern und Zusatzstoffen, das Entfernen von Verunreinigungen und überschüssigen Elektrolytbestandteilen sowie die pH-Wert-Korrektur. Die Korrekturmethoden für Elektrolytverunreinigungen richten sich nach deren Teilchengröße sowie chemischem und elektrochemischem Verhalten.
Grobdisperse Schadstoffe lassen sich durch Filtern vom Elektrolyt abtrennen. Kolloide werden an Aktivkohle adsorbiert. Fremdmetall-Ionen können je nach Verhalten und Konzentration durch Komplexbindung in ihrer elektrochemischen Wirkung gehemmt, durch Elektrolyse unter besonderen Bedingungen herausgearbeitet, nach Fällung als unlösliche Verbindungen (Hydroxide, Sulfide) durch Filtern abgetrennt oder durch Zementation (Kationenaustausch) abgesetzt werden. Ionen der höheren Oxydationsstufe werden durch Reduktionsmittel (z. B. Sulfite) oder Katodenreaktion reduziert. Oxydationsmittel (Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, Ammoniumpersulfat) und anodische Umsetzungen oxydieren die Ionenarten der niedrigeren Oxydationsstufe. Alkalikarbonate reagieren mit Kalzium- bzw. Barium-Ionen zu unlöslichen Karbonaten oder kristallisieren bei niedriger Temperatur aus; in zyanidfreien Elektrolyten ist Verdrängung mittels stärkerer Säure möglich. Oxydationsmittel zerstören meist organische Stoffe. Die Korrekturreaktionen sind häufig mit Konzentrationsverringerung elektrolyteigener Bestandteile verknüpft und erfordern deren Ergänzung. Zu niedrige pH-Werte lassen sich allgemein durch Zusatz von NaOH-Lösung (fallweise auch Na_2CO_3- und NH_4OH-Lösung) korrigieren (abstumpfen). Zu hohe pH-Werte in zyanidfreien Elektrolyten werden durch Säurezusatz eingestellt (ansäuren). In zyanidischen Elektrolyten verringern Hydrogensulfate oder Hydrogensulfite ($NaHSO_4$, $NaHSO_3$) den pH-Wert.

3.1.3.4. Berechnen von Elektrolytansätzen und Elektrolytkorrekturen

Elektrolytansätze und -korrekturen sind meist stöchiometrisch zu berechnen. Als Lösungsweg wird empfohlen:

- Elementsymbole/Verbindungsformeln bzw. Reaktionsgleichungen,
- molare Massen (bzw. relative Molekülmassen),
- Gegenüberstellen gegebener und gesuchter Größen,
- Ergebnisgleichung (Größensymbol = Zahlenwert x Einheit x Stoffbezeichnung),
- evtl. Umrechnen auf andere Konzentrationen oder Lösungsmengen.

Die Beispielaufgaben dieses Abschnittes enthalten gerundete Atommassen.

Beispiel zum prozentualen Metallgehalt:

Prozentualer Cu-Gehalt von $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$

Cu : $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$

64 : 250

x : 100%

$$x = \frac{64 \cdot 100\%}{250} = 25{,}6\%\ Cu$$

Beispiel zum Ergänzen von Metallsalz:

Erforderliches Nickelsulfat zum Ergänzen von 50 g/l Ni

Ni : $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$

59 : 281

50 g/l : x

$$x = \frac{50\ g/l \cdot 281}{59}, \quad m = 238\ g/l\ NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$$

Bezug auf 100 l erfordert entsprechende Multiplikation.

$m = 23800\ g/100\ l = 23{,}8\ kg\ NiSO_4 \cdot 7\ H_2O/100\ l$

Beispiel zum Metallgehalt:

Cu-Gehalt bei Elektrolytansatz mit 220 g/l $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$

Cu : $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$

64 : 250

x : 220 g/l

m = 56,3 g/l Cu

Beispiele für Verbindungsersatz:

(1) NaCN-Ersatz für 10 g KCN

NaCN : KCN

49 : 65

x : 10 g

m = 7,54 g NaCN (ersetzen 10 g KCN)

(2) NaCl-Ersatz für 20 g $MgCl_2$

2 NaCl : $MgCl_2$

2·58,5 : 95

x : 20 g

m = 24,6 g NaCl (ersetzen 20 g $MgCl_2$)

Beispiele zur chemischen Umsetzung:

Für die Berechnung interessieren meist nur Teile der Reaktionsgleichungen.

(1) Komplexbindung von 36 g/l CuCN mit NaCN zu $Na_2\,[Cu(CN)_3]$

$CuCN + 2\ NaCN \longrightarrow Na_2\,[Cu(CN)_3]$

90 : 2·49

36 g/l : x

m = 39,2 g/l NaCN (binden 36 g/l CuCN)

(2) Gleiche Komplexbindung bei gegebenem Cu-Gehalt von 16 g/l

Hier empfiehlt sich das unmittelbare Rechnen mit dem gegebenen Wert für Cu.

Cu : 2 NaCN

64 : 2·49

16 g/l : x

m = 24,5 g/l NaCN (binden das CuCN, das 16 g/l Cu enthält)

(3) Fällung von 10 g/l Na_2CO_3 mit $Ba(CN)_2 \cdot 2\ H_2O$, zu berechnen sind erforderliches $Ba(CN)_2 \cdot 2\ H_2O$ und entstehendes NaCN.

$Na_2CO_3 + Ba(CN)_2 \cdot 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaCN + BaCO_3 + 2\ H_2O$

106 : 225 : 2·49

10 g/l : x_1 : x_2

m_1 = 21,2 g/l $Ba(CN)_2 \cdot 2\ H_2O$ (erforderlich)

m_2 = 9,25 g/l NaCN (freigesetzt)

(4) In einem zyanidischen Kupferelektrolyt sind 8 g/l Cu durch CuCN und 2 g/l freies NaCN zu ergänzen (CuCN wird mit NaCN komplex gebunden).

Cu	: CuCN	Cu	: 2 NaCN
64	: 90	64	: 2·49
8 g/l	: x_1	8 g/l	: x_2
m_1	= 11,25 g/l CuCN	m_2	= 12,25 g/l NaCN gebunden
			+ 2 g/l NaCN frei
		m	= 14,25 g/l NaCN gesamt

Zur Elektrolytkorrektur sind 11,25 g/l CuCN und 14,25 g/l NaCN erforderlich.

(5) Neutralisation von 30 g H_2SO_4 mit 40%iger NaOH-Lösung (ϱ_{NaOH} = 1,434 g/ml)

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

98 : 2·40

30 g : x

$$m_{40\%} = \frac{2 \cdot 40 \cdot 30\ g}{98 \cdot 0{,}40} \qquad V_{40\%} = \frac{2 \cdot 40 \cdot 30\ g}{98 \cdot 0{,}40\ 1{,}434\ g}\ ml$$

V = 42,7 ml NaOH (40%ig)

3.1.3.5. Elektrolytüberwachung

Die qualitätsgerechte Arbeitsausführung in der Galvanotechnik erfordert neben sorgfältiger Werkstückreinigung und exaktem Einhalten der technologisch vorgeschriebenen Arbeitsfolge und Elektrolyseparameter eine ständige und gewissenhafte Elektrolytkontrolle. Zur Elektrolytüberwachung gehören

- pH-Wert-Kontrolle,
- Dichteprüfung,
- Füllstandsüberwachung,
- Elektrolytanalysen,
- Schlußfolgerungen über Elektrolytveränderungen aus dem Aussehen der katodisch abgeschiedenen Schicht, der Anoden und des Elektrolyts, aus Spannungswerten sowie aus Elektrolysebegleitreaktionen (katodische und anodische Gasentwicklung),
- erforderliche Korrekturen.

Probenahme für Analysen, pH-Wert-Kontrolle und Dichteprüfung haben stets bei gut durchmischtem Elektrolyt zu erfolgen.

3.2. Elektrolyteigenschaften

3.2.1. Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist der reziproke Wert des Widerstands. Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ ergibt sich damit aus der Beziehung

$$\varkappa = \frac{1}{\varrho} \tag{3.15}$$

ϱ spezifischer Widerstand

Für Elektrolyte ist es üblich, die Leitfähigkeit auf die Konzentration von 1 Mol/l = c_{Mol} oder auf die Konzentration einer Äquivalentmenge $A_{e/l} = c_{Ae}$ zu beziehen. Die molare Leitfähigkeit $\varkappa_{Mol}$ ist definiert als

$$\varkappa_{Mol} = \frac{\varkappa}{c_{Mol}}$$

und die Äquivalentleitfähigkeit $\varkappa_{Ae}$ als

$$\varkappa_{Ae} = \frac{\varkappa}{c_{Ae}} \tag{3.16}$$

Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen beträgt werwa das 10^6fache der am besten leitenden Elektrolyte.

Beispiele für spezifische elektrische Leitfähigkeiten von Metallen und Elektrolyten in $m/\Omega mm^2$

Gold	45,7
Silber	63
Kupfer	60
Aluminium	37,6
Nickelelektrolyt	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$ (bei 50 °C)
Zinkelektrolyt, schwefelsauer	$0{,}49 \cdot 10^{-5}$ (bei 25 °C)
Zinkelektrolyt, zyanidisch	$2{,}52 \cdot 10^{-5}$ (bei 25 °C)
Kupferelektrolyt, sauer	$1{,}10 \cdot 10^{-5}$ (bei 25 °C)
Kupferelektrolyt, zyanidisch	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$ (bei 60 °C)
Chromelektrolyt	$6{,}57 \cdot 10^{-5}$ (bei 50 °C)

Die Elektrolyte werden als Leiter 2. Klasse bezeichnet, den Ladungstransport übernehmen Ionen.
Bei den Metallen, den Leitern 1. Klasse, erfolgt der Ladungstransport durch Elektronen.

In den Elektrolyten hängt die Größe der Leitfähigkeit von der Beweglichkeit der Ionen, von ihrer Konzentration und Wertigkeit sowie der Elektrolyttemperatur ab. Im Gegensatz zu den Metallen nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte mit steigender Temperatur zu.
Die Leitfähigkeit der Elektrolyte hat keinen direkten Einfluß auf die Ausbildung der elektrolytisch abgeschiedenen Metallschicht. Den Elektrolyten werden häufig Salze, Säuren oder Alkalien zum Erhöhen der Leitfähigkeit zugegeben, die bisher als "Leitsalze" bezeichnet wurden. Ihr Einfluß auf die elektrolytische Abscheidung ist nicht durch die erhöhte Leitfähigkeit der Elektrolyte gegeben, sondern durch die Veränderung der katodischen Polarisation. Die veränderte katodische Polarisation beeinflußt die Abscheidung und Ausbildung der metallischen Schicht. Die "Leitsalze" verändern auch die anodische Polarisation. Zusätze zur Erhöhung der Leitfähigkeit sind z. B. für

saure Elektrolyte	Chloride, Säuren
neutrale Elektrolyte	Chloride
alkalische Elektrolyte	Natriumhydroxid, Natriumzyanid

3.2.2. Stromausbeute

3.2.2.1. Begriff der Stromausbeute

Nach dem Faradayschen Gesetz wird theoretisch für die katodische Abscheidung oder die anodische Auflösung von Metallen eine bestimmte Elektrizitätsmenge benötigt (s. Abschn. 2.7.). Bei der Metallabscheidung und -auflösung wird das theoretische Äquivalent oft nicht erreicht. Die abgeschiedene bzw. aufgelöste Metallmenge ist geringer als die theoretisch zu erwartende, d. h., das praktische elektrochemische Äquivalent ($Ae_{prakt.}$) ist kleiner als das nach dem Faradayschen Gesetz gegebene theoretische elektrochemische Äquivalent ($Ae_{theoret.}$).

Das Verhältnis des praktischen zum theoretischen elektrochemischen Äquivalent bezeichnet man als Stromausbeute.

$$p = \frac{Ae_{prakt.}}{Ae_{theoret.}} \cdot 100 \text{ in } \% \qquad (3.17)$$

p	Stromausbeute
$Ae_{theoret.}$	theoretisches elektrochemisches Äquivalent
$Ae_{prakt.}$	praktisches elektrochemisches Äquivalent

Die Stromausbeute wird auch als Wirkungsgrad in Bruchteilen von 1 angegeben.

3.2.2.2. Anodische und katodische Stromausbeute

Es wird zwischen der anodischen und katodischen Stromausbeute unterschieden. Die anodische Stromausbeute p_a kennzeichnet den Anteil des praktisch gelösten Metalls im Verhältnis zum theoretisch möglichen.
Die katodische Stromausbeute p_k gibt das Verhältnis der praktisch abgeschiedenen Metallmenge zur theoretisch erreichbaren Abscheidungsmenge an.

Die katodischen und anodischen Stromausbeuten liegen im allgemeinen unter 100%. Für den Elektrolythaushalt ist es wichtig, daß die katodische und die anodische Stromausbeute etwa gleich groß sind. Dadurch wird gewährleistet, daß die Zusammensetzung und der pH-Wert des Elektrolyts beim Arbeiten konstant bleiben. Die Ursachen für Stromausbeuten unter 100% sind darin begründet, daß bestimmte Anteile des Gesamtstroms für Nebenreaktionen an der Katode und den Anoden verbraucht werden.
Diese Nebenreaktionen sind an der Katode hauptsächlich

- Mitabscheidung von Wasserstoff,
- Reduktion von organischen Zusätzen

und an der Anode

- Mitabscheidung von Sauerstoff,
- Oxydation von organischen Substanzen.

Die katodische Stromausbeute ist in den einzelnen Elektrolyten sehr unterschiedlich. Sie erreicht bei einigen sauren Elektrolyten, wie z. B. den schwefelsauren Kupfer- und Zinkelektrolyten, annähernd 100%. Die zyanidischen Kupfer- und Zinkelektrolyte haben Stromausbeuten von p_k = 50 bis 90%. Chromelektrolyte weisen sogar nur eine Stromausbeute von p_k = 10 bis 15% auf.

Bei katodischen Stromausbeuten unter 100% wird stets Wasserstoff mitabgeschieden. Die Mitabscheidung von Wasserstoff hat nicht nur den Nachteil, daß ein Teil des Elektrolysestroms für die galvanische Abscheidung verloren geht, sondern der Wasserstoff wird an der Metalloberfläche in atomarer Form erzeugt und verbindet sich (rekombiniert) zum größten Teil zu molekularem Wasserstoff, der in Form von Gasblasen aus dem Elektrolyt entweicht. Unter bestimmten Bedingungen wird bei der katodischen Abscheidung die Rekombination des Wasserstoffs gehemmt,und der Wasserstoff bleibt im atomaren Zustand an der Katode erhalten. Aufgrund seines kleinen Atomvolumens kann sich dieser atomare Wasserstoff sehr leicht im metallischen Gitter bewegen (Diffusion). Verbindet sich der Wasserstoff im Innern des Metalls, so geht einmal seine Beweglichkeit verloren und zum anderen bewirkt das Wasserstoffmolekül Verspannungen im metallischen Gitter. Diese Verspannungen führen zu einer Zunahme der Sprödigkeit der Metalle. Besonders Metalle, bei denen bereits ein verspanntes Gitter vorliegt, wie z. B. gehärtete Stähle, werden durch die Wasserstoffaufnahme sehr bruchempfind-

lich. Bei der elektrolytischen Metallabscheidung auf derartigen Grundwerkstoffen muß auf die richtige Auswahl der Elektrolyte besonders geachtet werden.
Die anodische Stromausbeute liegt bei allen Elektrolyten nahe 100%, wenn die vorgeschriebenen anodischen Stromdichten eingehalten werden.
In einigen Elektrolyten wird eine Stromausbeute von mehr als 100% vorgetäuscht. Die Ursachen dafür sind

- chemisches Auflösen der Anoden,
- elektrochemisches Auflösen in eine niedrigere Oxydationsstufe und anschließender Oxydation durch Sauerstoff (belüftete Lösung).

3.2.2.3. Abhängigkeit der Stromausbeute

Die Stromausbeute ist keine konstante Größe der galvanischen Elektrolyte. Sie ist abhängig von folgenden Bedingungen:

- Art und Zusammensetzung der Elektrolyte einschließlich organischer Zusätze,
- Stromdichte,
- Arbeitstemperatur,
- Bewegung der Elektroden oder des Elektrolyts,
- Verunreinigungen.

Den größten Einfluß auf die Stromausbeute besitzt die Elektrolytzusammensetzung. Durch die Art und Zusammensetzung des Elektrolyts wird die Lage des Abscheidungspotentials des Metalls zum Potential der Wasserstoffabscheidung bzw. das Auflösungspotential des Metalls zur Lage des Abscheidungspotentials des Sauerstoffs im Elektrolyt bestimmt. Der Anteil der Mitabscheidung von Wasserstoff bzw. Sauerstoff ist damit festgelegt.

Mit der Erhöhung der Stromdichte geht bis auf wenige Ausnahmen die anodische und katodische Stromausbeute zurück. Die Abnahme der Stromausbeute mit steigender Stromdichte ist nicht linear.
Im Bereich der Grenzstromdichte fällt die Stromausbeute sehr stark ab.
Der Einfluß der Temperaturerhöhung im Elektrolyten und die Intensivierung der Bewegung bestehen vor allem darin, daß die Grenzstromdichte zu höheren Werten verschoben wird.

3.2.3. Deckfähigkeit

Die Deckfähigkeit wird auch als Deckkraft oder als Deckvermögen bezeichnet.

Die Deckfähigkeit kennzeichnet die Eigenschaft eines Elektrolyts, eine Werkstückoberfläche mit einer metallischen Schicht zu bedecken, unter besonderer Berücksichtigung der Metallabscheidung in den Tiefen von profilierten Teilen.

Kenngröße für die Deckfähigkeit ist die Stromdichte, die mindestens vorliegen muß, um eine Metallabscheidung auf der gesamten Oberfläche zu erreichen (Deckstromdichte). Mit der Deckfähigkeit wird die Keimbildungsarbeit auf einem artfremden Substrat charakterisiert. Die Deckfähigkeit eines Elektrolyts hängt von der Art des Elektrolyts, den Elektrolysebedingungen, dem Grundmetall (Substrat), seiner Oberflächenbeschaffenheit und Vorbehandlung ab. Die Deckfähigkeit verbessert sich mit der Erhöhung der Stromdichte und verschlechtert sich meist mit zunehmender Temperatur und verstärkter Bewegung.
Im Unterschied zur Deckfähigkeit wird durch die Streufähigkeit die Metallverteilung auf der Katode bei vollständiger Bedeckung durch die elektrolytische Abscheidung beurteilt. Die Glanztiefenstreuung charakterisiert die Stromdichteabhängigkeit der Abscheidung glänzender Schichten.

Praktische Bedeutung hat die Deckfähigkeit vor allem bei der Verchromung. Eine gleichmäßige Bedeckung der zu verchromenden Teile wird oft nur durch eine hohe Anfangsstromdichte (Deckstromdichte) erreicht. Sie liegt z. B. beim Verchromen bis 100% über der Arbeitsstromdichte. Durch die Deckstromdichte soll die Oberfläche des zu verchromenden Teils innerhalb von 1 bis 3 min an allen Stellen gleichmäßig mit einer Chromschicht bedeckt sein. Die weitere Verchromung ist dann mit der geringeren Arbeitsstromdichte möglich.
Legierter Stahl, Stahl mit höherem Kohlenstoffgehalt, Grauguß, Aluminium und seine Legierungen besitzen eine schlechtere Deckfähigkeit und erfordern eine höhere Deckstromdichte als z. B. unlegierter Stahl, Kupfer und Nickel.

3.2.4. Streufähigkeit

Die Streufähigkeit kennzeichnet die Schichtdickenverteilung. Der Korrosionsschutz einer elektrolytisch erzeugten Schicht wird in erster Linie durch ihre Schichtdicke und deren Gleichmäßigkeit beeinflußt. Bei ungleichmäßig dicken Schichten bestimmt die Stelle mit der geringsten Schichtdicke den Korrosionsschutz der Schicht und damit den Gebrauchswert des beschichteten Werkstücks. Bei der elektrolytischen Abscheidung von korrosionsschützenden Metallschichten ist deshalb die Kenntnis der zu erwartenden Metallverteilung auf dem Werkstück von Bedeutung.
Je gleichmäßiger die Schicht auf dem Werkstück verteilt ist, desto besser ist die Streufähigkeit eines Elektrolyts (s. Abschn. 4.1.3.). Aus der primären und sekundären Stromdichteverteilung ergibt sich die Streufähigkeit.

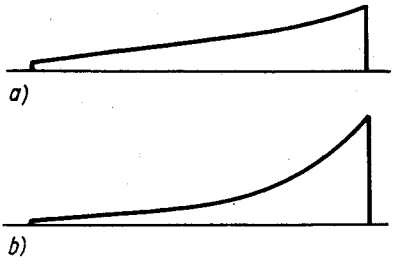


Bild 3.1
Schichtdickenverteilung auf einem Hullzellenblech
a) gute Streufähigkeit
b) schlechte Streufähigkeit des Elektrolyts

3.2.4.1. Primäre Stromdichteverteilung

Die primäre Stromdichteverteilung ist durch die geometrischen Verhältnisse bei der Elektrolyse gegeben. Sie wird von den geometrischen Formen der Anode, der Katode, des Elektrolysebehälters, dem Abstand und der Anordnung der beiden Elektroden im Elektrolysebehälter zueinander bestimmt. Durch die geometrischen Verhältnisse ergibt sich die Verteilung des elektrischen Feldes. Die Verteilung des elektrischen Feldes bestimmt die primäre Stromdichteverteilung.
An den Ecken und Kanten der Elektroden wird stets eine Konzentration der elektrischen Feldlinien und damit eine höhere Stromdichte vorliegen (Bild 3.3c).

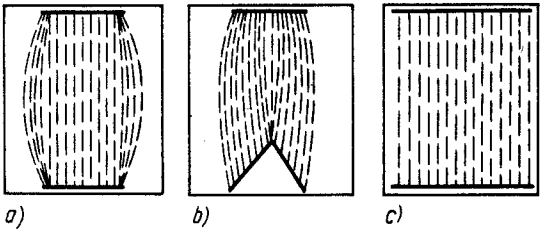


Bild 3.2
Primäre Stromdichteverteilung an verschieden geformten Elektroden

Eine annähernd gleichmäßige primäre Stromdichteverteilung ist zu erwarten, wenn in einem rechteckigen Behälter die beiden Elektroden zwei gegenüberliegende Behälterseiten vollständig bedecken.
Derartig ideale Verhältnisse liegen in der Praxis nicht vor. Werden die Stirnseiten des Elektrolysebehälters nicht vollständig von den Elektroden bedeckt, so verändert sich die primäre Stromdichteverteilung. Die an den Rändern der Elektroden erhöht auftretende Stromdichte nimmt zur Mitte der Elektroden hin ab (Bild 3.3b). Die primäre Stromdichteverteilung wird nach dem Ohmschen Gesetz nur durch die geometrischen Verhältnisse bestimmt. Polarisationsspannungen bleiben unberücksichtigt. Auch in Leitern zweiter

Klasse, den Elektrolyten, ist die Stromstärke und damit die Stromdichte bei konstanter elektrischer Spannung dem Widerstand umgekehrt proportional. Die Stromdichten an zwei unterschiedlich von den Anoden entfernten Katodenpunkten verhalten sich deshalb umgekehrt zu den Entfernungen.

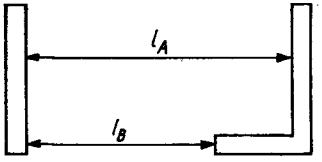


Bild 3.3
Abhängigkeit der primären Stromdichteverteilung von den Abstandsverhältnissen der Anode und Katode

$$\frac{i_A}{i_B} \sim \frac{l_B}{l_A} \sim \frac{R_B}{R_A} \qquad (3.18)$$

Für einfache Elektrodenformen läßt sich die primäre Stromdichteverteilung nach Gl. (3.18) ermitteln. Aus dieser Beziehung folgt, daß durch Angleichen der Widerstände R_B und R_A eine gleichmäßigere primäre Stromdichteverteilung erreicht wird. Das ist durch Vergrößerung der Anoden-Katoden-Abstandes bei profilierten Teilen möglich.

3.2.4.2. Sekundäre Stromdichteverteilung

Die primäre Stromdichteverteilung ist nicht das einzige Kriterium für die Streufähigkeit.
Die primäre Stromdichteverteilung wird durch die Polarisationserscheinung bei der Elektrolyse verändert. Die Polarisation kann als ein zusätzlich vorgeschalteter Widerstand aufgefaßt werden. Das ursprüngliche Verhältnis R_A/R_B in Gl. (3.18) wird bei einem gleich großen, vorgeschalteten Widerstand - addiert zu R_A und R_B - verringert. Bereits eine Polarisation, die unabhängig von der Stromdichte wäre, würde zu einer Veränderung der primären Stromdichteverteilung führen.
Da die Polarisation aber stets mit der Stromdichte zunimmt (s. Abschn. 2.5.), entsteht damit noch ein zusätzlicher, ausgleichender Effekt auf die primäre Stromdichteverteilung. Die Stromdichteabhängigkeit der Gesamtpolarisation ist dann meist besonders hoch, wenn Diffusionspolarisation vorliegt. Deshalb ist mit einer guten Streufähigkeit des Elektrolyts zu rechnen, wenn die Diffusionspolarisation besonders stark ist.
Die Diffusionspolarisation steigt mit zunehmender Stromdichte. Die zyanidischen Elektrolyte weisen starke Diffusionspolarisation auf, während sie bei den schwefelsauren Kupfer- und Nickelelektrolyten gering ist.
Bei Elektrolyten, aus denen glänzende Schichten abgeschieden werden, liegt ebenfalls eine erhebliche Polarisation vor. Durch die inhibierenden Zusätze wird aber nicht die Diffusionspolarisation, sondern die Widerstands- und Durchtrittspolarisation (Kristallisationspolarisation) erhöht. Sie sind weniger stromdichteabhängig.

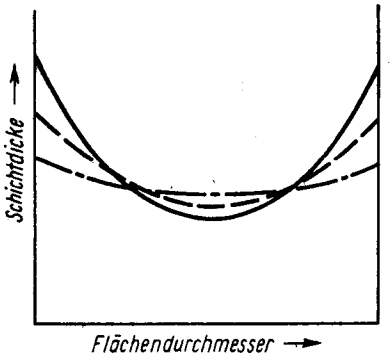


Bild 3.4
Schichtverteilung aus Elektrolyten unterschiedlicher Streufähigkeit auf einer kreisförmigen Katode
——— saurer Kupferelektrolyt
------ Nickelelektrolyt (Wattstyp)
····· zyanidischer Kupferelektrolyt

Ein weiterer Einfluß auf die Streufähigkeit ist durch die Stromausbeute und deren Stromdichteabhängigkeit gegeben. Die Diffusionspolarisation und die Stromausbeute wirken mit ihrer Stromdichteabhängigkeit ausgleichend auf die primäre Stromdichteverteilung und ergeben die sekundäre Stromdichteverteilung. Die sekundäre Stromdichteverteilung bestimmt die Streufähigkeit.

3.2.4.3. Einflüsse auf die Streufähigkeit

Alle Einflüsse, die die Diffusionspolarisation und die Stromausbeute beeinflussen, verändern die Streufähigkeit. Die wichtigsten Einflußgrößen sind

- Elektrolytbewegung
  Durch die Elektrolytbewegung wird die Diffusionspolarisation verringert und damit die Streufähigkeit der Elektrolyte verschlechtert.
- Temperatur
  Eine Temperaturerhöhung beeinflußt die Streufähigkeit in gleicher Weise wie die Elektrolytbewegung.

3.2.5. Einebnung

Oberflächen für den dekorativen Korrosionsschutz sollen glatt und glänzend sein. Die Forderung nach glatten Oberflächen kann erfüllt werden, indem die Oberfläche des Grundmaterials mechanisch oder elektrochemisch geglättet wird. Diese Arbeitsweise ist sehr zeit- und kostenaufwendig.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, elektrolytisch Metallschichten abzuscheiden, die die Rauheit des Grundmaterials ausgleichen. Elektrolyte mit diesen Eigenschaften arbeiten einebnend.

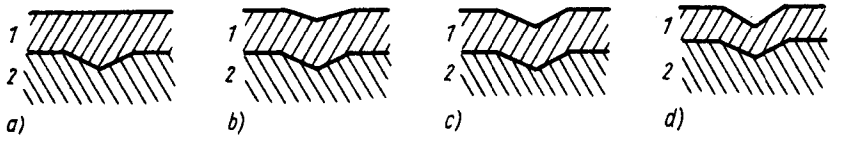


Bild 3.5. Beispiele für Einebnung
1 Schicht
2 Grundmetall
a) 100% Einebnung
b) 50% Einebnung
c) 0% Einebnung
d) negative Einebnung

Eine Einebnungswirkung der elektrolytisch erzeugten Schicht liegt vor, wenn in den Profiltiefen des Feinprofils der Oberfläche eine dickere Metallschicht als auf den Profilhöhen abgeschieden wird.
Das Maß für die Einebnung E ist die Differenz der Schichtdicke in der Profiltiefe (Kerbtal) und der Schichtdicke auf der Profilhöhe (Kerbrand) bezogen auf die Rauheit des Grundmaterials (Gl. 3.19). Bei Rauheitsbestimmung vor und nach dem Beschichten gilt Gl. (3.20)

$$E = \frac{d_2 - d_1}{R_{z(v)}} \cdot 100 \text{ in } \% \qquad (3.19)$$

$$E = \frac{R_{z(v)} - R_{z(n)}}{R_{z(v)}} \cdot 100 \text{ in } \% \qquad (3.20)$$

E Einebnung in %
d_1 Schichtdicke auf der Profilhöhe
d_2 Schichtdicke in der Profiltiefe
$R_{z(v)}$ Rauheit vor dem Beschichten (Rauheit des Grundmaterials)
$R_{z(n)}$ Rauheit nach dem Beschichten
R_z mittlere Rauheit nach RGW-1156

Nach RGW-1156 ist die Rauheit die Gestaltsabweichung von einer ideal glatten Fläche.
Die Rauheit von mechanisch geschliffenen bzw. polierten Oberflächen liegt bei folgenden Werten:

poliert	$R_z \leqq 1$ µm,
Schliff mit Körnung F 9	$R_z \leqq 1{,}6$ µm,
Schliff mit Körnung F 13	$R_z \leqq 2{,}5$ µm,
Schliff mit Körnung F 17	$R_z \leqq 3{,}5$ µm,
(Körnung nach TGL 29-804)	

Der Öffnungswinkel der Rauheiten beträgt 150 bis 168°.
Bei elektrolytisch hergestellten Schichten wird zwischen geometrischer und echter Einebnung unterschieden.

■ Geometrische Einebnung

Die geometrische Einebnung ergibt sich aus der Geometrie der Rauheit der mechanisch bearbeiteten Oberfläche. Mit zunehmender Schichtdicke liegt bei elektrolytischen Abscheidungen - eine gute Mikrostreukraft des Elektrolyts vorausgesetzt - im Kerbtal eine dickere Schicht als auf den Kerbrändern vor. Dieser Effekt wird durch die Geometrie der Kerbe bestimmt und deshalb als geometrische Einebnung bezeichnet.

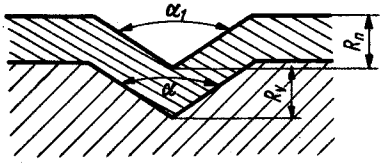


Bild 3.6
Geometrische Einebnung
(ideale Streufähigkeit)
$\alpha = \alpha_1$

■ Echte Einebnung

Echte Einebnung liegt vor, wenn im Kerbtal die Abscheidungsgeschwindigkeit größer ist als auf den Kerbrändern. Diese Art der Einebnung wird durch bestimmte Elektrolytzusätze erreicht. Die Zusätze sind an der Katodenoberfläche adsorbiert.

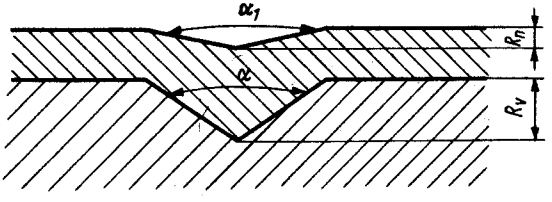


Bild 3.7
$\alpha < \alpha_1$
R_V Rauheit vor dem Beschichten
R_n Rauheit nach dem Beschichten

In der katodischen Diffusionsschicht ist die Nachlieferung des Zusatzes nur durch Diffusion möglich. Die Konzentration des Zusatzes an der Katodenoberfläche ist von der Dicke der Diffusionsschicht abhängig. Da an den Kerbrändern die Diffusionsschicht dünner ist als in den Kerben, wird durch die schnellere Nachlieferung des Zusatzes die Abscheidung an den Kerbrändern stärker inhibiert.
Die Einebnung ist eine Funktion der Schichtdicke. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Einebnung zu.
Die Bedeutung der Abscheidung von einebnenden Schichten liegt vor allem im geringeren Aufwand von Polier- und Schleifarbeiten beim dekorativen Korrosionsschutz.

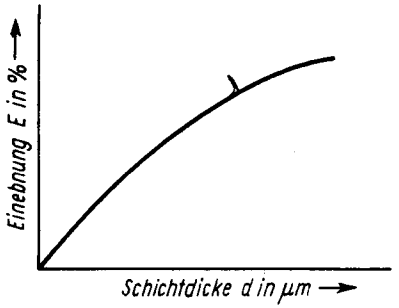


Bild 3.8
Abhängigkeit der Einebnung von der Dicke der elektrolytisch erzeugten Schicht

3.3. Schichteigenschaften

3.3.1. Struktur

3.3.1.1. Strukturtypen

Die Metalle liegen in der Natur in kristalliner Form vor. Die Kristallitgröße kann durch die Verarbeitungsverfahren sehr unterschiedlich sein. Sie beträgt etwa 10^{-3} bis 10^{3} μm^2.
Auch die galvanische Metallabscheidung ist ein Kristallisationsvorgang. Bei den elektrolytisch erzeugten Metallen wird die Größe der Kristallite durch die beiden Vorgänge Keimbildung und Kristallwachstum bestimmt. Ist die Keimbildungszahl groß und das Kristallitwachstum klein, entstehen viele kleine Kristallite, das Gefüge ist feinkörnig. Bei geringer Keimbildungszahl und großer Kristallwachstumsgeschwindigkeit entstehen große Kristallite, es liegt ein grobkörniges Gefüge vor. Die Gesamtheit der ein Metall bildenden Kristallite, die nur durch die Korngrenzen voneinander getrennt sind, und deren Anordnung wird als Gefüge oder die Struktur des Metalls bezeichnet.

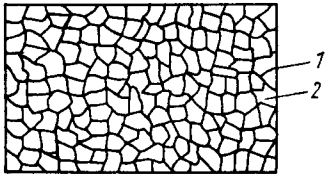


Bild 3.9
Gefüge eines homogenen Metalls mit regelloser Kristallitanordnung
1 Korngrenzen
2 Kristallit

Die Größe der Kristallite bestimmt die Oberflächenform (Topographie) des elektrolytisch hergestellten Metalls.
Größere Kristallite ergeben im allgemeinen rauhere Oberflächen. Die Topographie der elektrolytisch hergestellten Metalle wird deshalb entscheidend durch deren Gefüge bestimmt.
Die Gefügeausbildung der Schichten wird beeinflußt durch

- Elektrolytzusammensetzung,
- Elektrolytzusätze,
- Elektrolysebedingungen,
- Art des abgeschiedenen Metalls,
- Art des Grundmaterials (Substrat).

Es werden folgende Strukturtypen unterschieden:

- Feldorientierter Isolationstyp FI-Typ,
- Basisorientierter Reproduktionstyp BR-Typ,
- Feldorientierter Texturtyp FT-Typ,
- Unorientierter Dispersionstyp UD-Typ,
- Zwillings-Übergangstyp Z-Typ.

Der FI-Typ ist durch das Aufwachsen von nicht zusammenhängenden Einzelkristalliten charakterisiert. Er tritt am häufigsten beim elektrolytischen Abscheiden niedrig schmelzender Metalle wie Blei und Zinn auf. Derartige Abscheidungen sind in der Galvanotechnik unerwünscht.

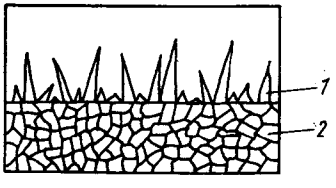


Bild 3.10
Metallabscheidung nach dem FI-Typ
1 elektrolytisch erzeugtes Metall
2 Grundmetall

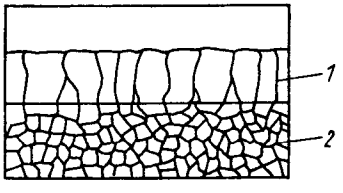


Bild 3.11
Metallabscheidung nach dem BR-Typ
1 elektrolytisch erzeugtes Metall
2 Grundmetall

Der BR-Typ liegt vor, wenn das Gefüge des Substrats im Überzug fortgesetzt wird. Er tritt auf, wenn Substrat und Schicht aus dem gleichen oder einem ähnlichen Metall (gleicher Gittertyp) bestehen. Diese Erscheinung wird als Epitaxie bezeichnet.
Beim FT-Typ wachsen die Kristallite bei der Elektrolyse faserartig in Richtung des elektrischen Feldes. Dieser Kristallisationstyp wird bei der Abscheidung aus zusatzfreien Elektrolyten beobachtet.

Der UD-Typ ist gekennzeichnet durch eine regellose, unorientierte Anordnung der Kristallite. Meist ist das Gefüge der nach dem UD-Typ kristallisierenden Metalle sehr feinkörnig.
Der Z-Typ kennzeichnet den Übergang zwischen dem FT-Typ und dem BR-Typ.

Häufig treten bei elektrolytisch abgeschiedenen Metallen, vor allem beim FT-Typ, Texturen auf, d. h., die Kristallite (genauer: bestimmte Gitterebenen) sind vorzugsweise in einer Richtung orientiert.

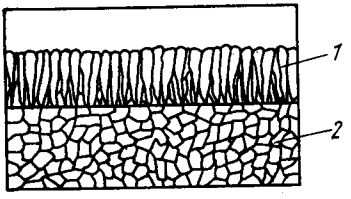


Bild 3.12
Metallabscheidung nach dem FT-Typ
1 elektrolytisch erzeugtes Metall
2 Grundmetall

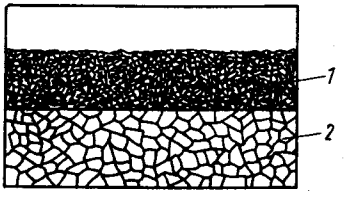


Bild 3.13
Metallabscheidung nach dem UD-Typ
1 elektrolytisch erzeugtes Metall
2 Grundmetall

3.3.1.2. Einfluß der Elektrolytzusammensetzung und der Arbeitsbedingungen auf die Struktur

Für die Beeinflussung der Struktur durch die Elektrolytzusammensetzung und Arbeitsbedingungen gilt allgemein folgender Grundsatz:

> Alle Einflußgrößen, die bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle die Polarisation erhöhen, führen zu einer Verringerung der Kristallitgröße.

■ Metall-Ionenkonzentration

Die Konzentrationserhöhung der abscheidbaren Ionen verringert bei gleichen Arbeitsbedingungen die Diffusionspolarisation und bewirkt die Abscheidung von Schichten mit größeren Kristalliten.
Kupferschichten aus zyanidischen Elektrolyten sind stets feinkristalliner (kleine Kristallite) als Kupferschichten, die unter vergleichbaren Elektrolysebedingungen aus Kupfersulfatelektrolyten abgeschieden werden. Die Ursache ist in der Kupfer-Ionenkonzentration dieser beiden Elektrolyte zu suchen, die zu einer unterschiedlichen Polarisation führt (Diffusionspolarisation).

■ Inhibitoren

Als Inhibitoren werden in galvanischen Elektrolyten meist organische Zusätze verwendet. Diese Zusätze erhöhen die Polarisation und ergeben feinkristalline Schichten:
Andererseits können bestimmte Salze (z. B. Chloride) die Polarisation verringern. Diese depolarisierend wirkenden Salze verursachen deshalb oft grobkristalline Schichten. Sie werden als Acceleratoren bezeichnet.

■ Stromdichte

Das Erhöhen der Stromdichte führt zur Abscheidung feinkristalliner Schichten (z. B. durch Diffusionspolarisation).

■ Temperatur

Bei erhöhter Elektrolyttemperatur entstehen grobkristalline Schichten (z. B. Verringern der Diffusionspolarisation durch größere Ionenbeweglichkeit).

■ Bewegung

Die Elektrolyt- und Katodenbewegung verringern ebenfalls die Diffusionspolarisation und ergeben damit grobkristallinere Schichten.

3.3.1.3. Einfluß der Struktur auf die Schichteigenschaften

Im metallkundlichen Sinn gehören zur Struktur der Metalle die mikroskopisch erkennbare Anordnung der Kristallite (Gefüge) und die im Inneren des Kristalliten befindlichen Störstellen. Störstellen sind Versetzungen im Kristallit, Leerstellen und Fremdatome im metallischen Gitter. Diese Störstellen bewirken Verspannungen im metallischen Gitter bzw. im Kristallit und beeinflussen die Eigenschaften der Metalle. Elektrolyttyp, -zusammensetzung und -zusätze sowie Abscheidungsbedingungen bestimmen die Zahl und Anordnung der Störstellen. Ihr Einfluß auf die Ausbildung und Anordnung dieser Störstellen ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt.
Allgemein gilt, daß mit steigender Polarisation die Zahl der Störstellen zunimmt.
Beeinflußt werden vor allem die strukturempfindlichen Eigenschaften der Metalle, z. B.

- Härte,
- Duktilität,
- elektrische Leitfähigkeit,
- innere Spannungen,

- Festigkeit,
- Verschleißfestigkeit.

Diese Eigenschaften lassen sich durch die Wahl des Elektrolyttyps, der Art und Menge der Inhibitoren sowie die Abscheidungsbedingungen so beeinflussen, daß bestimmte Funktionen durch die elektrolytisch hergestellte Schicht erfüllt werden.
Beispiele für diese zielgerichtete Anwendung sind:

- Galvanoformen aus Kupfer, Nickel und Eisen, die eine hohe Härte und Verschleißfestigkeit z. T. auch bei höheren Temperaturen aufweisen, aber möglichst frei von inneren Spannungen 1. Art sind;
- Kupferfolie für die Leiterplattenindustrie mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit und einer bestimmten Topographie;
- Schichten auf elektrischen Kontaktflächen, die neben einer hohen Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit eine gute Leitfähigkeit und einen niedrigen Kontaktwiderstand besitzen.

3.3.2. Glanz

Der Glanz ist eine für Metalle typische Oberflächeneigenschaft. Über die Definition des Glanzes bestehen noch keine einheitlichen Auffassungen.

Der Glanz ist keine rein physikalische Eigenschaft eines Körpers. Für den Glanzeindruck sind auch physiologische Gesichtspunkte von Bedeutung. Eine Definition des Glanzes als Reflexionswert erfaßt nicht alle Eigenschaften der glänzenden Oberfläche, die das menschliche Auge als Glanz empfindet.
Bedingung für den Glanz galvanischer Schichten ist, daß bei der elektrolytischen Kristallisation des Metalls nur Mikrounebenheiten an der Oberfläche vorliegen, die kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind. Große Unebenheiten der Oberfläche (Welligkeit) beeinträchtigen nicht den Glanz, sondern nur die unverzerrte Spiegelung.
Die Abscheidung glänzender Schichten wird durch Glanzbildner (Inhibitoren) im Elektrolyt erreicht. Diese Zusätze bzw. ihre Reduktions- oder Zersetzungsprodukte werden an der Katodenoberfläche, vor allem an deren aktiven Stellen und Profilspitzen, adsorbiert. An diesen Stellen wird die Abscheidung gehemmt, und die Metall-Ionen werden gezwungen, sich in Vertiefungen und auf weniger aktiven Stellen abzuscheiden. Dadurch werden Mikrounebenheiten ausgeglichen.
Die Glanzbildung ist oft mit Einebnung verbunden. Das Abscheiden glänzender Schichten setzt aber nicht die Einebnung voraus.
Glänzende Schichten sind feinkristallin. Die Kristallitgröße liegt meist unter 0,3 μm^2. Diese geringe Korngröße wird oft als Kriterium für glänzende Schichten angesehen.

Beim Abscheiden glänzender Schichten werden die organischen Zusätze oder deren Reduktions- bzw. Zersetzungsprodukte teilweise in die Schicht eingebaut.
Werden die Zusätze nur an den Elektroden zersetzt, kann ihre Dosierung nach der Elektrizitätsmenge (Amperestunden) erfolgen.

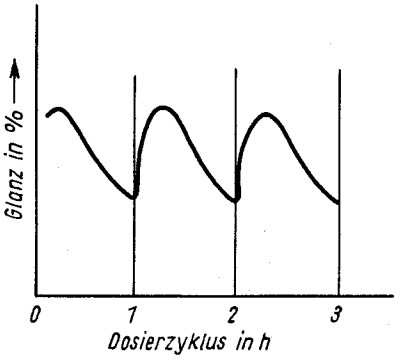


Bild 3.14
Glanz von Nickelschichten bei diskontinuierlicher Dosierung des Glanzzusatzes zum Elektrolyt

3.3.3. Härte

Die Härte entspricht dem Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen, härteren Körpers entgegensetzt. Sie ist keine physikalisch exakt definierte Größe, sondern eine strukturempfindliche Eigenschaft und kann mit der Struktur der Metalle stark verändert werden.
Elektrolytisch abgeschiedene Metalle sind härter als schmelzmetallurgisch hergestellte. Ihre Härte entspricht der stark kaltverformter Metalle. Bei einigen Metallen, z. B. Chrom, werden durch die elektrolytische Abscheidung Härtewerte erreicht, die sich mit anderen Verarbeitungstechnologien nicht erzielen lassen.
Bei den niedrigschmelzenden Metallen, wie Blei, Zinn und Zink, ist die Härte der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle mit der schmelzmetallurgisch hergestellter vergleichbar. Das ist dadurch bedingt, daß diese Metalle schon bei Raumtemperatur zur Kristallerholung oder sogar zur Rekristallisation neigen.
Die Härte ändert sich mit der Störstellendichte. Die zunehmende Anzahl der Störstellen erhöht die Härte. Bei gleicher Störstellendichte nimmt die Härte mit abnehmender Korngröße zu (s. Abschn. 3.3.1.3.).
Eine Härtezunahme durch erhöhte Störstellendichte entspricht einer Abnahme der Duktilität und Zunahme der Sprödigkeit. Die leichter meßbare Härte wird oft zur Einschätzung der schwer bestimmbaren Verschleißfestigkeit benutzt.
Härtesteigerung durch Zunahme der Störstellendichte ist nicht immer mit einer Erhöhung der Verschleißfestigkeit verbunden. Verschleißfeste Metalle

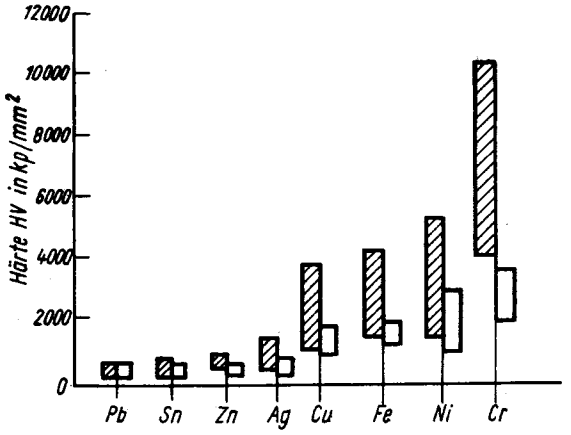


Bild 3.15. Härte elektrolytisch und schmelzmetallurgisch hergestellter Metalle
▨ elektrolytisch hergestellt
□ schmelzmetallurgisch hergestellt
(Guß-und Walzmaterial)

müssen hart, doch ausreichend duktil sein. Eine Versprödung verringert die Verschleißfestigkeit.
Werkstoffe mit hoher Härte werden erreicht, wenn in einer duktilen Matrix feinverteilt sehr harte Teilchen angeordnet werden.
Die Entwicklung der dispersionsharten Werkstoffe begann mit der Einführung von wolframkarbidhaltigen Sinterwerkstoffen mit Kobalt als Bindemetall.

Die galvanische Abscheidung dispersionsharter Schichten wird seit etwa 15 Jahren durchgeführt. Als Matrix kommen hauptsächlich Nickel, Kobalt, Eisen oder deren Legierungen und teilweise Kupfer zum Einsatz. Die Hartstoffe sind in den Elektrolyten suspendiert. Als Hartstoffe werden vor allem die Karbide von Silizium, Chrom, Wolfram und Titan sowie die Oxide des Aluminiums, Titans und Zirkons eingesetzt. Während der Elektrolyse erfolgt der Einbau der Hartstoffteilchen in die Schicht. Auch bei den galvanisch abgeschiedenen Dispersionsschichten werden durch den Verbund von feinverteilten Hartstoffen in einer duktilen Matrix harte und verschleißfeste Schichten erreicht. Der Hartstoffanteil in den galvanisch hergestellten Dispersionsschichten beträgt allgemein bis 6%; in besonderen Fällen werden 20 bis 25% erreicht.

3.3.4. Verschleißfestigkeit

Der Verschleiß ist die unerwünschte allmähliche Abtragung der Oberfläche fester Körper durch mechanische Einwirkung. Es wird zwischen Gleit- und

Rollverschleiß bzw. Korn-, Schmier- und Trockenverschleiß unterschieden. Die Beständigkeit gegen Verschleiß wird als Verschleißfestigkeit bezeichnet. Die Verschleißfestigkeit ist keine physikalisch definierte Materialkonstante. Sie hängt von der Härte und Zähigkeit (Duktilität) des Werkstoffs ab. Gute Verschleißfestigkeit erreichen harte und duktile Werkstoffe. Dagegen können harte und spröde Werkstoffe stark verschleißen. Hohe Verschleißfestigkeit besitzen Werkstoffe, in deren Gefüge kleine duktile Kristallite mit einer mittleren Härte von sehr harten Kristalliten umgeben sind. Eng nebeneinanderliegende duktile und sehr kleine harte Kristallite (sehr feinkörniges Gefüge) werden als dispersionsharte Metalle bezeichnet. Sie sind besonders verschleißfest.
Galvanische Schichten mit feldorientiertem Gefüge weisen oft hohe Verschleißfestigkeit auf.
Die ausgezeichnete Verschleißfestigkeit der Hartchromschichten ist durch ihre große Härte und ihren niedrigen Reibungskoeffizienten bei hoher Korrosions- und Anlaufbeständigkeit begründet. Die strukturellen Ursachen der hohen Härte und Verschleißfestigkeit sind noch nicht vollkommen geklärt.

4. Prüfung der Elektrolyte und Schichten

4.1. Prüfung der Elektrolyte

4.1.1. Grundlagen

Zur Qualitätssicherung müssen die Elektrolyte und Lösungen in regelmäßigen Abständen kontrolliert und korrigiert werden.
Die Kontrolle der Elektrolyte umfaßt

- physikalische und elektrochemische Messungen,
- chemische Analyse,
- Abscheidungsprobe.

Zur korrekten Überprüfung müssen Elektrolyte und Lösungen das vorgeschriebene Volumen und eine gleichmäßige Konzentration aufweisen. Das gilt besonders bei Probenahme.
Die Kontrolle sollte nicht erst dann erfolgen, wenn bereits mangelhafte Schichten vorliegen. Allgemeingültige Regeln für die Häufigkeit der Elektrolytkontrolle können nicht gegeben werden. Es sind die verfahrenstechnischen Beschreibungen zu beachten.
Als Anhaltswerte für Analysenzyklen können gelten:

Metallgehalt	wöchentlich,
pH-Wert	täglich,
Hydroxidgehalt	dreitägig,
Zyanidgehalt	zweitägig,
übrige Bestandteile	wöchentlich.

4.1.2. Kontrolle der Elektrolyt- und Elektrolyseparameter

4.1.2.1. pH-Wert

Qualitätsgerechtes Galvanisieren und eine dem Umweltschutz entsprechende Abwasserbehandlung erfordern die ständige und exakte Kontrolle des pH-Wertes.
Zur pH-Wert-Messung gibt es

- kolorimetrische Methoden und
- elektrometrische Methoden.

Die kolorimetrische Bestimmung beruht auf der Farbänderung von Farbstoffindikatoren in Abhängigkeit vom pH-Wert.
In Tabelle 4.1 sind gebräuchliche Indikatoren zusammengestellt und die pH-Wert-Bereiche ihres Farbumschlages angegeben.

Tabelle 4.1. Indikatoren

Indikatoren	Färbung in pH-Wert-Abhängigkeit Unschlagintervall 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Thymolblau	rot — gelb — blau
Methylgelb	rot — gelb
Methylorange	rot — orange
Methylrot	rot — gelb
Lackmus	rot — blau
Bromthymolblau	gelb — blau
Phenolrot	gelb — rot
Kresolrot	gelb — rot
Phenolphthalein	farblos — rot
Alizaringelb	gelb — violett

Zur Messung des pH-Wertes werden die Farbindikatoren in eine Probe des zu untersuchenden Elektrolyts bzw. der Lösung eingebracht und die Einstellung der Farbe des Indikators im Elektrolyt beobachtet. Für farbige Elektrolyte bzw. Lösungen (z. B. schwefelsaurer Kupferelektrolyt, Nickelelektrolyt) eignet sich diese Methode nicht.
Häufiger werden für die Messung des pH-Wertes Fließpapierstreifen angewendet, die mit den Farbindikatoren getränkt sind.
Sie werden als pH-Papier oder pH-Indikatorstreifen bezeichnet. Diese pH-Indikatorstreifen werden für viele pH-Bereiche industriell gefertigt (Bild 4.1).
Zur Messung des pH-Wertes wird das pH-Papier kurzzeitig in den zu prüfenden Elektrolyt getaucht. Danach ist die Farbe des Indikators mit den auf dem pH-Papier aufgedruckten Farben zu vergleichen.
Die Farbstufungen auf dem pH-Papier entsprechen Stufen von pH = 0,2 bis 0,5. Als Indikatoren werden für das pH-Papier meistens Mischindikatoren eingesetzt, die eine genauere Messung als die Einzelindikatoren ermöglichen.
Die Meßgenauigkeit mit pH-Wert-Indikatorstreifen beträgt höchstens $\Delta_{pH} = \pm 0,2$.

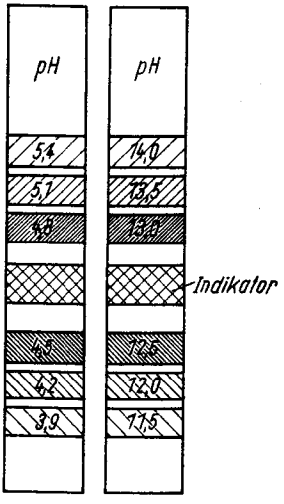


Bild 4.1
pH-Indikatorstreifen

Für Übersichtsmessungen eignet sich Unitestpapier, mit dem der pH-Wert in ganzzahligen Abstufungen im Bereich 1 bis 11 durch Farbtöne von rot über orange, gelb, grün bis blau ermittelt werden kann.
Die elektrometrische Bestimmung des pH-Wertes ist eine Potentialmessung (s. Abschn. 2.3.2.). Für die pH-Messung wird am häufigsten die Glaselektrode eingesetzt.
Die Glaselektrode enthält eine Vergleichslösung mit bekanntem pH-Wert (Standardpuffer). Beim Eintauchen der Glaselektrode in die Meßlösung bildet sich bei unterschiedlichem pH-Wert zwischen Meßlösung und Vergleichslösung an der Glasmembran der Glaselektrode ein Potential.

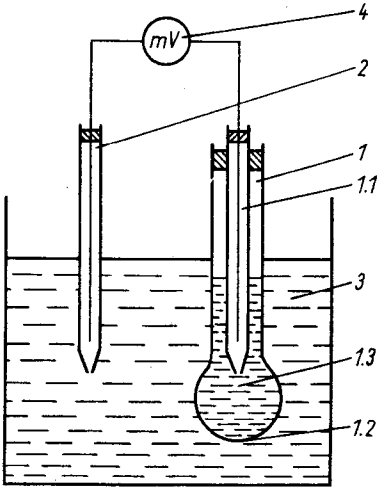


Bild 4.2
Meßkette zur elektrometrischen pH-Wert-Messung
1 Glaselektrode
1.1 innere Kalomelelektrode (Bestandteil der Glaselektrode)
1.2 Glasmembran
1.3 Lösung bekannten pH-Wertes (Standardpuffer)
2 Kalomelelektrode
3 Lösung unbekannten pH-Wertes
4 kompensierend messendes Millivoltmeter

Diese Potentialdifferenz wird gegen die Kalomelelektrode (s. Bild 4.2) in der Vergleichslösung über ein Kompensationsmeßinstrument gemessen. Vor der Messung muß mit mindestens zwei Lösungen bekannten pH-Wertes (Puferlösungen) die Vergleichskurve ermittelt werden. Die Vergleichskurve ist eine Gerade. Das erlaubt den Einsatz von mV-Meßgeräten mit linear geteilter Skala oder digitaler Meßwertanzeige für die pH-Wert-Messung.

4.1.2.2. Dichte

Zur Dichtebestimmung werden Aräometer (Senkspindeln) verwendet. Es wird das Archimedische Prinzip für schwimmende Körper für die Messung genutzt (Bild 4.3).

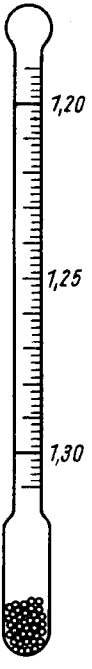


Bild 4.3
Aräometer (Meßbereich 1,19 bis 1,31)

Die Aräometer sind Glashohlkörper, deren unterer Teil meist kleine Bleikugeln enthält, die die Masse des Aräometers festlegen. Durch die Gesamtmasse des Aräometers im Verhältnis zu seinem Volumen wird der Dichtemeßbereich festgelegt. Die Aräometer sind in g/cm^3, kg/dm^3 oder kg/l geeicht.

Für exakte Messungen ist die auf dem Aräometer angegebene Bezugstemperatur einzuhalten.
Die Bezugstemperatur beträgt meist 20 °C.

4.1.2.3. Oberflächenspannung

Das Messen der Oberflächenspannung ist für die Beurteilung des Tensidgehalts der Elektrolyte von Bedeutung.
Üblich sind hauptsächlich drei Methoden:

- die Bügelabreißmethode (Bestimmen der Kraft, die zum Abreißen des Flüssigkeitsfilms eines in den Elektrolyt eintauchenden Drahtbügels erforderlich ist),
- das Stalagnometer (Ermitteln der Tropfenzahl beim Austropfen eines bestimmten Elektrolytvolumens aus dem Stalagnometer),
- das Titrieren des Elektrolyts gegen eine Butylphosphatlösung, bis eine Schaumbildung ausbleibt.

4.1.2.4. Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessung galvanischer Elektrolyte spielt in der Praxis eine untergeordnete Rolle. Dagegen wird die Qualität des Spülwassers und der Abwasserentgiftung oft durch Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert.

Leitfähigkeitsmeßgeräte arbeiten mit Wechselstrom höherer Frequenz (1000 bis 3000 Hz). Die Messung erfolgt mit Wechselstrom, um Polarisationserscheinungen zu vermeiden. Es werden platinierte Platinelektroden eingesetzt, weil an ihnen die Polarisation vernachlässigbar klein ist.

4.1.2.5. Temperatur

Die Elektrolyttemperatur beeinflußt die Abscheidungsvorgänge und strukturempfindlichen Eigenschaften der Schicht. Die Kontrolle der Temperatur erfolgt am häufigsten mit Ausdehnungsthermometern (Flüssigkeitsthermometer). Eingesetzt werden ebenfalls Widerstandsthermometer und Thermoelemente.
Bei Temperaturregelung werden meist Kontaktthermometer verwendet. Sie ermöglichen bei zweckmäßiger Anordnung und optimaler Auslegung der Heiz- und Kühlleistung eine ausreichende Regelgenauigkeit der Temperatur. Bei Anwendung von Thermoelementen bzw. Widerstandsthermometer können mikroelektronische Stetigregelungen eingesetzt werden.

4.1.2.6. Spannung, Stromstärke, Stromdichte

Zum Messen der Spannung und Stromstärke werden fast ausschließlich Drehspulinstrumente mit einer Anzeigegenauigkeit von 1,5 und 2,5 (entspricht einer Meßunsicherheit von 1,5% bzw. 2,5%) verwendet.
Für das Einhalten der Stromstärke eignen sich Stromkonstanthaltungseinrichtungen. Sie werden hauptsächlich in galvanischen Großanlagen mit einem gleichbleibenden Teilesortiment eingesetzt. Mit diesen Geräten kann die Stromstärke bis auf ± 1% konstant gehalten werden.
Die Stromdichte ist nicht direkt meßbar. Die Stromdichtemessung erfolgt indirekt über Sonden. Das sind Elektroden definierter Abmessung, die unmittelbar vor der Katode oder Anode angebracht werden. Der über die Sonde fließende Strom wird gemessen.

4.1.2.7. Elektrizitätsmenge

Die Elektrizitätsmenge, d. h. das Produkt aus Stromstärke und Zeit, wird mit Amperestundenzählern oder mit Coulometerelektrolyten (s. Abschn. 4.1.4.2.) bestimmt. Mit diesen Geräten kann die elektrolytisch abgeschiedene Metallmenge ermittelt werden, da sie nach dem 1. Faradayschen Gesetz der Elektrizitätsmenge proportional ist. Die Steuerung der abzuscheidenden Metallmenge kann durch Amperestundenzähler erfolgen. Das ist besonders bei der elektrolytischen Abscheidung von Edelmetallen wichtig.
Über Amperestundenzähler läßt sich auch die Dosierung von Elektrolytzusätzen steuern, deren Verbrauch von der Elektrizitätsmenge abhängt. Das trifft besonders auf organische Zusätze, z. B. Glanzzusätze, zu. Mit Amperestundenzählern und entsprechenden Dosiergeräten ist eine automatische Zusatzdosierung möglich.

4.1.3. Analyse der Elektrolyte

4.1.3.1. Probenahme

Für die verschiedenen Elektrolyte werden dem Anwender von den Fachfirmen Analysenvorschriften zur Verfügung gestellt. Diese Analysenvorschriften ermöglichen eine schnelle und sichere Kontrolle der Elektrolytzusammensetzung.
Zur fachgerechten Kontrolle der Elektrolyte ist die richtige Probenahme wichtig.
Als Grundsätze für die Probenahme gelten:

- Elektrolytvolumen bestimmen bzw. auffüllen,
- Elektrolyt durchmischen (zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden),
- Elektrolyt mit Heber oder Sicherheitspipette entnehmen (ASAO beachten),

- Elektrolyt in verschließbare Probeflasche einfüllen (Giftgesetz beachten),
- Probe kennzeichnen (Elektrolytart, Galvanisierapparat, Datum und Zeit der Probenahme).

Die entnommene Probe kann nach folgenden Methoden analysiert werden:

- naßchemische Analyse,
- Instrumentalanalyse,
- physikalische Analyse.

4.1.3.2. Naßchemische Analysenmethoden

■ Gravimetrische Methode

Das zu bestimmende Element wird aus der Probelösung durch Zugabe von Ionen, mit denen es unlösliche Verbindungen ergibt, quantitativ ausgefällt. Die Masse des Niederschlags wird durch Wägung bestimmt. Daraus kann der Gehalt des zu bestimmenden Elementes stöchiometrisch berechnet werden.

Das Ausfällen ist auch durch Elektrolyse möglich (elektroanalytische Bestimmung z. B. des Kupfers).

■ Volumetrische Methode

Bei der volumetrischen Bestimmung wird das zu analysierende Element ebenfalls wie bei der gravimetrischen Methode ausgefällt. Durch Zentrifugieren ist das ausgefällte Salz auf eine bestimmte Dichte zu bringen, so daß sein Volumen repräsentativ für den Gehalt des zu bestimmenden Elementes ist. Diese Methode wird z. B. zur Bestimmung der Schwefelsäure in Chromelektrolyten angewendet. Die Schwefelsäure wird mit Bariumchlorid ausgefällt, das Volumen des ausgefallenen Bariumsulfats durch Zentrifugieren auf eine bestimmte Dichte gebracht und das Volumen des Niederschlags bestimmt.

■ Titrimetrische Methode.

Diese Methode geht von einer Lösung bekannter Ionenkonzentration aus (Titerlösung). Die zu bestimmende Ionenart setzt sich mit der Titerlösung zu neuen Verbindungen um. Dabei zeigt ein Indikator durch Farbumschlag die quantitative Umsetzung an. Aus dem Verbrauch der Titerlösung wird die Konzentration der zu bestimmenden Ionenart ermittelt.
Titrimetrisch erfolgt z. B. die Bestimmung von Säuren und Laugen durch Neutralisation.

■ Komplexometrische Methode

Bei dieser Methode wird die zu bestimmende Ionenart in einen beständigen Chelatkomplex aufgenommen und titriert. Die Anzeige des Endpunktes, d. h. der quantitative Verbrauch der zu bestimmenden Ionenart, erfolgt durch Indikatoren.
Mit dieser Methode werden vor allem Metall-Ionen, z. B. Kupfer, Zink und Kadmium, bestimmt.

4.1.3.3. Instrumentalanalysen

Die Instrumentalanalysen umfassen im wesentlichen physikalisch-chemische Methoden, die meist einen erheblichen Geräteaufwand erfordern. Dazu gehört auch die gravimetrische Methode mit elektrolytischer Abscheidung.

Die wichtigsten Instrumentalmethoden sind

- Kolorimetrie,
- Polarographie,
- Atomabsorptionsspektroskopie,
- Methode mit ionensensitiven Elektroden,
- Röntgen- und Emissionsspektroskopie.

Diese Analysenmethoden haben in der Galvanotechnik unterschiedliche Bedeutung.

■ Kolorimetrie

Die Kolorimetrie geht davon aus, daß die Farbintensität farbiger Salzlösungen mit steigender Konzentration der Salze in der Lösung zunimmt.
Geht ein Lichtstrahl durch eine farbige Salzlösung, so wird ein bestimmter Teil des Lichts absorbiert. Die Absorption des Lichts nimmt mit der Farbintensität der Salzlösung zu. Gelingt es, die Menge des absorbierten Lichts quantitativ zu bestimmen, so liegt damit auch eine quantitative Aussage über die Konzentration der Salzlösung vor.
Meist wird die Extinktion bestimmt. Die Extinktion ist der negative Logarithmus des absorbierten Lichtanteils:

$$E = - \lg T = - \lg \frac{I_o}{I_D} \qquad (4.1)$$

T Transparenz
E Extinktion
I_o Intensität des eingestrahlten Lichts
I_D Intensität des absorbierten Lichtanteils

Geeignet für die kolorimetrische Bestimmung sind vor allem die Salze der Elemente Fe, Cu, Ag, Pb, Hg, Zn, Sn, Ca, Mg, As, P, Si.

■ Polarographie

Die Ionen besitzen eine charakteristische Zersetzungsspannung. Unter konstanten Elektrolysebedingungen kann diese Eigenschaft zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elemente ausgenutzt werden. Diese Forderung wird mit einer Quecksilbertropfelektrode realisiert. Dabei bilden Quecksilbertropfen, die aus einer Glaskapillare austreten, die Katode.
Die Grundlagen zu dieser Methode wurden 1912 von HEYROVSKI und SIMUNEK geschaffen.
Diese Methode ist geeignet zum Bestimmen von Stoffen, die gegenüber der Quecksilberelektrode depolarisierend wirken. Außerdem lassen sich mit dieser Methode einige nichtdepolarisierende Elemente indirekt bestimmen. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß aus geringen Probemengen (< 0,1 ml Lösung) kleinste Masseanteile (bis 10^{-9} g) erfaßt werden können.

■ Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie wird seit einigen Jahren vor allem für Spurenuntersuchungen (Verunreinigungen in Elektrolyten) genutzt. Es können bis 10^{-8} g/ml nachgewiesen werden, und die Analysenergebnisse liegen schnell vor.
Diese Methode eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung hoher Konzentrationen.
Bei der Atomabsorptionsspektroskopie wird die zu untersuchende Probe durch Erhitzen in atomaren Dampf übergeführt und auf ein höheres Energieniveau gebracht. Nach beendeter Energiezufuhr kehren die Atome auf ihre niedrigere Energieausgangsstufe zurück. Die Energiedifferenz wird als Licht ausgesandt und erzeugt ein für das Element charakteristisches Emissionsspektrum.

■ Methode mit ionensensitiven Elektroden

Diese Methode ist durch die elektrometrische pH-Wert-Bestimmung bekannt. Die Glas-, Chinhydron- oder Wasserstoffelektrode zeigt nach der Nernstschen Gleichung die Wasserstoff-Ionenkonzentration der zu prüfenden Lösung als Spannungsdifferenz gegenüber einer Bezugselektrode an.
Nach dieser Methode können mit geeigneten Elektroden auch Konzentrationen anderer Ionenarten bestimmt werden.
Ionenintensive Elektroden werden z. B. zur Bestimmung folgender Ionen eingesetzt:

- Anionen Cl^-, F^-, CN^-, BF_4^-,
- Kationen Cu^{2+}.

4.1.3.4. Bestimmungsmöglichkeiten von Elektrolytzusätzen

Die quantitative Bestimmung von organischen Zusätzen bereitet erhebliche Schwierigkeiten und ist meist mit einem großen apparativen Aufwand verbunden.
Dem Anwender zusatzhaltiger Elektrolyte sind derartige Analysen kaum möglich.
Die Kontrolle der Elektrolytzusätze erfolgt meist über ihre Wirkung auf die Schichten, z. B. durch Messung der Einebnung oder des Glanzes der elektrolytisch hergestellten Schichten.
Am zweckmäßigsten ist das Dosieren der Zusätze nach der Elektrizitätsmenge (Amperestundenbelastung) entsprechend Vorschrift der Herstellerbetriebe, verbunden mit einer regelmäßigen Kontrolle der Schichteigenschaften.

4.1.4. Physikalische und elektrochemische Prüfung der Elektrolyteigenschaften

Der Einfluß der Elektrolyt- bzw. Abscheidungsparameter auf die Eigenschaften der elektrolytisch hergestellten Metallschichten ist sehr vielseitig. Einzelne Parameter bzw. ihre Beeinflussung untereinander sind auch heute noch nicht vollständig bekannt.
Es ist deshalb schwierig, durch die Bestimmung einzelner Parameter einen Elektrolyt vollständig zu beurteilen. Erschwerend wirkt sich ebenfalls aus, daß verschiedene Parameter nicht oder nur unter vereinfachten Bedingungen ermittelt werden können.
Zur Beurteilung der Elektrolyte werden deshalb heute noch Elektrolyt- und Schichtprüfungen durchgeführt, die die praktische Abscheidung unter Laborbedingungen nachahmen. Diese technologischen Prüfverfahren erfassen stets mehrere Parameter der Elektrolyte und der Arbeitsbedingungen.

4.1.4.1. Abscheidungsprobe

Die Abscheidungsprobe wird in einem kleinen Elektrolysebehälter (0,25 bis etwa 5 l) durchgeführt.
Nach dieser Methode lassen sich die Ursachen von Störungen in der Arbeitsweise der Elektrolyte schnell erkennen. Bei der Entwicklung neuer Elektrolyte kommt diese Methode ebenfalls zu Anwendung.

- Hullzelle

Die Hullzelle (Bild 4.4) ist ein kleiner Elektrolysebehälter (0,25 l bzw. 1 l), in dem die elektrolytische Metallabscheidung über einen weiten Stromdichtebereich beobachtet werden kann. Der Stromdichtebereich auf der Katode ergibt sich durch die Unterschiede im Katoden-Anoden-Abstand in der

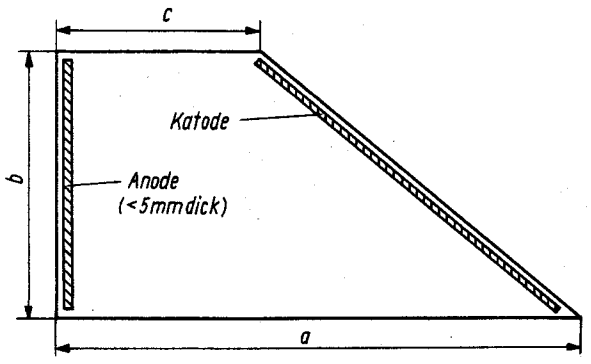


Bild 4.4
Abmessungen

a 127 mm	212 mm
b 64 mm	85 mm
c 48 mm	120 mm
Volumen V	
V = 0,25 l	V = 1 l
Füllhöhe h	
h = 47 mm	h = 70 mm

Zelle. Dabei kann z. B. der Einfluß von Elektrolyttemperatur, Elektrolytzusammensetzung, Glanzzusätzen, Tensiden und Verunreinigungen auf die Abscheidung in dem gewählten Stromdichtebereich ermittelt werden.
Bei der Anwendung der Hullzelle ist folgendes zu beachten:

- Der Elektrolyt erwärmt sich bei hohen Gesamtstromdichten sehr leicht.
- Das kleine Elektrolytvolumen der Zelle läßt nur kurze Expositionszeiten zu. Die Dicke der in der Praxis üblichen Schichten wird daher nicht erreicht.
- Die sekundäre Stromlinienverteilung ist in den einzelnen Elektrolyten unterschiedlich (s. Abschn. 3.2.4.). Für die verschiedenen Elektrolyte- und Stromdichten sind deshalb stets eigene Maßstäbe zu ermitteln (Bild 4.5). Nur bei Elektrolyten ähnlicher Streufähigkeit stimmen die Stromdichtemaßstäbe annähernd überein.
- Der Gesamtstrom der Hullzelle soll so groß gewählt werden, daß etwa in der Mitte des Hullzellenblechs die gewünschte Stromdichte erreicht wird.

Die Auswertung der Abscheidungsprobe auf dem Hullzellenblech erfolgt mit den Maßstäben für die Stromdichtebereiche nach Bild 4.5. Sie ist etwa 10 mm von der Oberkante der abgeschiedenen Schicht vorzunehmen.

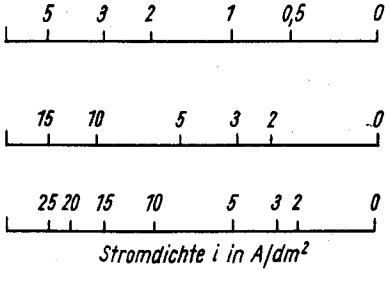


Bild 4.5
Maßstäbe für die Stromdichtebereiche für einen Elektrolyt bei bestimmten Gesamtstromstärken in der Hullzelle;
Gesamtstromstärke a(1 A, b) 3 A, c) 5 A

4.1.4.2. Bestimmung der Stromausbeute

■ Methode mit Amperestundenzähler (Ah-Zähler)

Im praktischen Betrieb kann die Stromausbeute aus den Meßwerten der Elektrizitätsmenge (Amperestundenzähler) und der Schichtmasse bestimmt werden. Die Prüfkörper sind vor und nach Abscheidung zu wägen. Die Differenz ergibt die Masse des abgeschiedenen Metalls. Aus der Elektrizitätsmenge und dem theoretischen Abscheidungsäquivalent wird die theoretisch abzuscheidende Masse ermittelt. Die Berechnung der Stromausbeute erfolgt nach der Gleichung

$$p_K = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \text{ in } \% \qquad (4.2)$$

p_K katodische Stromausbeute
m_1 abgeschiedene Metallmasse
m_2 theoretisch abzuscheidende Metallmasse

Die Ermittlung der anodischen Stromausbeute erfolgt analog durch Bestimmen der Masse des anodisch gelösten Metalls mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge.

■ Coulometermethode

Genauere Messungen der Stromausbeute sind labormäßig mit der Coulometermethode möglich.
Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß ein Elektrolyt mit einer Stromausbeute von 100% (Coulometerelektrolyt) dem zu untersuchenden Elektrolyt in Reihe geschaltet wird (Bild 4.6). Dabei werden beide Elektrolyte mit der gleichen Elektrizitätsmenge belastet.
Als Coulometerelektrolyte eignen sich der schwefelsaure Kupferelektrolyt und der zyanidische Silberelektrolyt.

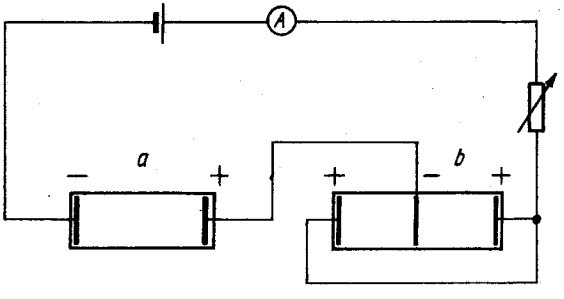


Bild 4.6
Meßanordnung für die Stromausbeutebestimmung mit dem Coulometer
a) Elektrolysezelle für den zu untersuchenden Elektrolyt
b) Elektrolysezelle für den Coulometerelektrolyt

Beispiel eines Kupfercoulometerelektrolyts:

Kupfersulfat	$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	200 g/l
Schwefelsäure	H_2SO_4 p. a. (ϱ = 1,84 g/cm^3)	50 g/l
Ethanol	C_2H_5OH (unvergällt)	50 g/l
pH-Wert		1
Temperatur		15...25 °C
Stromdichte		1... 2 A/dm^2
Verhältnis Anode : Katode		1 : 1
Anodenmaterial : Elektrolytkupfer		(TGL 10 256)

■ Durchführung der Stromausbeutebestimmung

Die Stromstärke und das Verhältnis der Katodenflächen sind so zu wählen, daß die maximale Stromdichte des Coulometerelektrolyts von 2 A/dm^2 nicht überschritten und die gewünschte Stromdichte des zu prüfenden Elektrolyts erreicht wird. Die Expositionszeit ist so festzulegen, daß sich wägbare Metallmengen abscheiden.

■ Auswertung der Stromausbeutebestimmung

Nach der Elektrolyse sind die Katoden aus den beiden Elektrolyten zu nehmen, gut zu spülen und zu trocknen. Es dürfen nur festhaftende Schichten für die Auswertung verwendet werden. Die Katoden sind sofort auf einer Analysenwaage zu wägen, damit die Ergebnisse durch Oxydation nicht verfälscht werden. Die Differenz der Masse der Katoden vor und nach der Elektrolyse ergibt die Massen der abgeschiedenen Metalle.
Die Berechnung der Stromausbeute erfolgt nach der Gleichung

$$p_K = \frac{m_{Me} \cdot z_{Me} \cdot M_{Cu}}{m_{Cu} \cdot z_{Cu} \cdot M_{Me}} \cdot 100 \text{ in \%} \qquad (4.3)$$

m_{Me} Masse des abgeschiedenen Metalls
m_{Cu} Masse des abgeschiedenen Kupfers
M_{Me} relative Atommasse des abgeschiedenen Metalls
M_{Cu} relative Atommasse des Kupfers (63, 57)
z_{Me} Wertigkeit (Oxydationsstufe) des abgeschiedenen Metalls
z_{Cu} Wertigkeit (Oxydationsstufe) des Kupfers (+2)

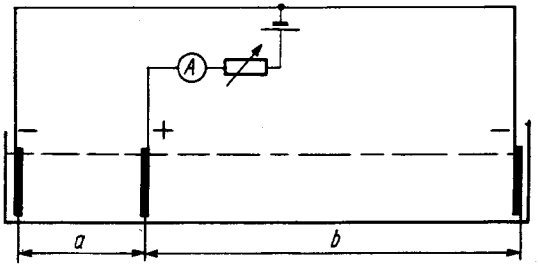
Die Bestimmung der anodischen Stromausbeute erfolgt analog aus der Masseabnahme der Anoden.

4.1.4.3. Bestimmung der Streufähigkeit (Makrostreufähigkeit)

Streufähigkeitsbestimmungen von Elektrolyten werden zum Beurteilen der Schichtdickenverteilung durchgeführt. Sie lassen jedoch keine direkte Aussage über die zu erwartende Schichtdickenverteilung zu.
Für die Bestimmung der Streufähigkeit wird das Prüfverfahren nach HARING und BLUM angewendet.

■ Meßanordnung

An den Stirnseiten der Elektrolysebehälter sind zwei elektrisch leitende miteinander verbundene Katoden angebracht. Die Anode hat ein Abstandsverhältnis von 5:1 zu den beiden Katoden (Bild 4.7). Die Anode und die Katoden nehmen den gesamten Querschnitt des Elektrolysebehälters ein. Der Elektrolytaustausch zwischen den beiden Behälterteilen wird durch gelochte Anoden oder Drahtnetzanoden ermöglicht. Der Elektrolysebehälter ist waagerecht aufzustellen, damit an beiden Katoden der Elektrolytspiegel die gleiche Höhe hat und gleich große Katodenflächen beschichtet werden können.



a:b = 1:5

Bild 4.7
Meßzelle zur Bestimmung der Streufähigkeit nach HARING und BLUM

■ Durchführung der Streufähigkeitsbestimmung

Die gereinigten, entfetteten und getrockneten Katoden werden auf einer Analysenwaage gewogen und danach in den Elektrolysebehälter eingebracht.

Die Expositionszeit ist so zu wählen, daß sicher wägbare Metallmengen abgeschieden werden. Eine Expositionszeit von 30 min ist meist ausreichend. Die Expositionszeit darf nicht zu hoch sein, da sonst Veränderungen der Arbeitsweise des Elektrolyts durch Ausarbeitung von Zusätzen (z. B. Glanzbildner) auftreten können.

■ Auswertung der Streufähigkeitsbestimmung

Nach der Elektrolyse sind die beiden Katoden sofort aus dem Elektrolyt zu nehmen, zu spülen, zu trocknen und erneut zu wägen. Die Differenz der Masse

der Katoden vor und nach der Elektrolyse ergibt die abgeschiedenen Metallmengen.
Die Berechnung der Streufähigkeit S erfolgt nach der Gleichung

$$S = \frac{L - M}{L + M - 2} \cdot 100 \quad \text{in \%} \tag{4.4}$$

$L = \frac{A_{kf}}{A_{Kn}}$ $\frac{\text{Abstand zwischen Anode und ferner Katode in mm}}{\text{Abstand zwischen Anode und naher Katode in mm}}$

$M = \frac{m_{Kn}}{m_{Kf}}$ $\frac{\text{Massezunahme der anodennahen Katode in g}}{\text{Massezunahme der anodenfernen Katode in g}}$

Die Meßunsicherheit dieser Methode beträgt etwa 10%. Trotz der verhältnismäßig großen Meßunsicherheit dieser Methode wird ihr wegen der einfachen Meßanordnung und Versuchsdurchführung gegenüber den anderen, nur wenig genaueren Methoden der Vorzug gegeben.

4.1.4.4. Bestimmung der Einebnung

Zur Bestimmung der Einebnung müssen meßbare Veränderungen der Rauheit der Werkstoffoberfläche vor und nach dem elektrolytischen Beschichten vorliegen.
Folgende Meßmethoden können angewendet werden:

- Rauhtiefenmessung mit Tast- oder Lichtschnittgeräten vor und nach dem elektrolytischen Abscheiden,
- Bestimmung der Dicke der abgeschiedenen Schicht auf den Profilhöhen und in den Profiltiefen.

Für beide Meßmethoden sind mechanisch bearbeitete (z. B. geschliffene Oberflächen) ungeeignet. Derartige Oberflächen weisen ein unregelmäßiges Profil auf. Die Rauheitsmessung müßte über eine große Meßstrecke vorgenommen werden, um ein statistisch gesichertes Meßergebnis zu erreichen.

Einfacher und sicherer können die Rauheits- bzw. Schichtdickenbestimmungen zum Ermitteln der Einebnung an Rauhnormalen durchgeführt werden. Bewährt haben sich Rauhnormale mit einer Rauhtiefe von 8 µm und einem Öffnungswinkel von 164°.
Die Einebnung einer elektrolytisch abgeschiedenen Schicht nimmt mit steigender Schichtdicke zu.
Zu Vergleichszwecken sind die Einebnungswerte stets auf die gleiche Schichtdicke (meist 20 µm) zu beziehen.
Vor der Abscheidung wird das Rauhnormal auf der Rückseite mit Abdecklack isoliert und danach elektrolytisch entfettet. Das Beschichten erfolgt unter den gewünschten Arbeitsbedingungen mit einer mittleren Schichtdicke von 20 µm.

■ Einebnungsbestimmung durch Rauhtiefenmessung

Vor der Rauhtiefenmessung ist die Schichtdicke zu kontrollieren. Die Kontrolle der Dicke der abgeschiedenen Schicht erfolgt zweckmäßig durch Bestimmen der mittleren Schichtdicke (Flächenmasse) über Wägen des Rauhnormals vor und nach dem Beschichten (s. Abschn. 4.2.3.).
Die Rauheit des unbeschichteten und beschichteten Rauhnormals wird mit Tastschnittgeräten oder auch mit Lichtschnittgeräten durchgeführt. Mit diesen Geräten kann die mittlere Rauhtiefe R_z (RGW-1156) durch direktes mikroskopisches Ausmessen am Lichtschnittgerät oder durch Auswerten des Profilogramms bei Tastschnittgeräten bestimmt werden. Mit Tastschnittgeräten ist es außerdem möglich, den Mittenrauhwert R_a (RGW-1156) zu ermitteln.
Die Einebnung E ergibt sich nach den Gln. (3.20) und (4.4)

$$E = \frac{R_{z(v)} - R_{z(n)}}{R_{z(v)}} \cdot 100 \text{ in \%}$$

$R_{z(v)}$ mittlere Rauhtiefe R_z über eine bestimmte Zahl von Rauheitsperioden (z. B. 10) des Normals vor dem Beschichten in µm
$R_{z(n)}$ mittlere Rauhtiefe über die gleiche Zahl von Rauheitsperioden wie bei $R_{z(v)}$ nach dem Beschichten in µm

$$E = \frac{R_{a(v)} - R_{a(n)}}{R_{a(n)}} \cdot 100 \text{ in \%} \qquad (4.5)$$

$R_{a(v)}$ Mittenrauhwert R_a vor dem Beschichten
$R_{a(n)}$ Mittenrauhwert R_a nach dem Beschichten

■ Einebnungsbestimmung durch Schichtdeckenmessung

Das beschichtete Rauhnormal wird für die Schichtdickenmessung am metallographischen Querschliff (s. Abschn. 4.2.3.) vorbereitet. Folgende Schritte sind dazu erforderlich:

- Elektrolytisches Abscheiden einer Schutz- und Kontrastschicht,
- Einbetten eines Teils der Probe in ein härtbares Harz (z. B. Epoxidharz). Die Oberfläche der Probe muß dabei im rechten Winkel zur Bearbeitungsfläche des metallographischen Schliffs stehen,
- Anfertigen des metallographischen Schliffs.

Am metallographischen Querschliff wird die Schichtdicke auf den Profilhöhen d_1 und in den Profiltiefen d_2 bestimmt.

Die Auswertung erfolgt nach Gleichung (3.19)

$$E = \frac{d_2 - d_1}{R_{z(v)}} \cdot 100 \text{ in \%}$$

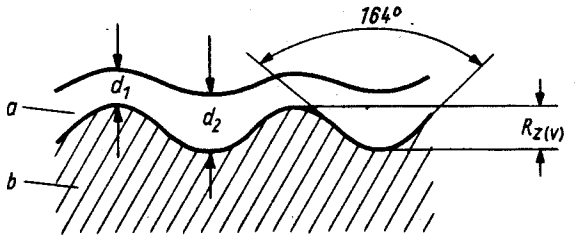


Bild 4.8. Einebnungsbestimmung am metallographischen Querschliff
a) Schicht b Substrat
Sollschichtdicke $d = \frac{d_1 + d_2}{2} = 20\ \mu m$

4.2. Prüfung der Schichten

4.2.1. Bestimmung der Schichteigenschaften

4.2.1.1. Duktilität und Festigkeit

Die Bestimmung der Duktilität und Festigkeit galvanischer Schichten bereitet oft Schwierigkeiten, und die ermittelten Werte weisen große Meßunsicherheiten auf.
Die Duktilität der elektrolytisch abgeschiedenen Schichten wird häufig als Bruchdehnung angegeben. Die Bruchdehnung entspricht der plastischen Dehnung beim Aufreißen der galvanischen Schicht.
Die Zerreißfestigkeit σ_B wird nach der Gl. (4.6) bestimmt.

$$\sigma_B = \frac{F_{max}}{A_o} \quad \text{in N/mm}^2 \tag{4.6}$$

σ_B Zerreißfestigkeit in N/mm^2
F_{max} Kraft in N, die erforderlich ist, um die Probe zu zerreißen
A_o Ausgangsquerschnitt der Zerreißprobe in mm^2

Die Dehnung wird aus der Längenzunahme bestimmt, die beim Zerreißen des Prüfkörpers vorliegt, und nach folgender Gleichung berechnet:

$$\delta = \frac{l_1 - l_o}{l_o} \cdot 100 \quad \text{in \%} \tag{4.7}$$

δ Dehnung in %
l_o Länge des Prüfkörpers vor dem Zerreißversuch
l_1 Länge des Prüfkörpers nach dem Zerreißversuch

Als Prüfkörper für den Zugversuch werden Folien, mindestens 15 µm dick und 10 mm breit, bzw. beschichtete Blechstreifen oder Rundmaterialstücke verwendet.
Folien als Prüfkörper sollen keine Schichtdickenunterschiede, Poren oder Kerben aufweisen, die zu einem starken Verfälschen der Meßergebnisse führen. Bei beschichteten Prüfkörpern wird der Zugversuch abgebrochen, wenn die Schicht erste Anrisse zeigt. Die ersten Anrisse der Schicht sind oft schwer zu erkennen. Beim Zugversuch ist darauf zu achten, daß der Probekörper exakt in Zugrichtung in die Prüfmaschine eingespannt wird, damit nur Normalspannungen und keine Schubspannungen auftreten. Mit dem Zugversuch können die Zerreißfestigkeit und die Bruchdehnung von duktilen und spröden Metallen ermittelt werden.
Zur Bestimmung der Duktilität relativ spröder Schichten eignen sich außerdem folgende Methoden:

- Mikrometertest

  Mit einer Feinmeßschraube (Mikrometerschraube) wird eine Folienprobe zusammengedrückt und der Weg bis zum Bruch der Folie festgestellt.

- Dornbiegeprobe

  Die zu untersuchende Schicht wird auf einen bandförmigen Streifen oder einen Draht abgeschieden. Dieser Prüfkörper wird um einen kegelförmigen Dorn in der Richtung des abnehmenden Durchmessers gewickelt und der Biegeradius bestimmt, bei dem die Schicht erste Anrisse zeigt.

- Prüfung mit der Edwardspirale

  Diese Prüfmethode kann als eine Modifikation des Dornbiegeversuchs angesehen werden. Der band- oder drahtförmige Prüfkörper (beschichtetes Substrat) wird über einen Spant gezogen, der die Form einer logarithmischen Spirale hat. Es wird der Biegeradius ermittelt, bei dem die Schicht erste Anrisse zeigt.

4.2.1.2. Innere Spannungen

Innere Spannungen können als Druck- bzw. Zugspannungen auftreten. Die Bestimmung der inneren Spannungen 1. Art (Makroeigenspannungen) geht davon aus, daß beim galvanischen Beschichten der Verbundkörper (Substrat-Schicht) durch die inneren Spannungen deformiert wird. Als Substrat werden meist dünne Blechstreifen verwendet, deren Elastizitätsmodul (E-Modul) bekannt bzw. vor dem Beschichten zu ermitteln ist. Aus dem E-Modul des Substrats und aus der Deformation lassen sich die inneren Spannungen berechnen.

Zur Bestimmung der inneren Spannungen sind geeignet:

- Streifenkontraktometer

Bei dieser Methode wird ein Metallstreifen mit bekanntem E-Modul an einem Ende eingespannt und einseitig beschichtet. Aus der Richtung und Größe der Auslenkung des freien Endes werden Art und Betrag der inneren Spannungen 1. Art bestimmt. Zugspannungen bewirken ein Auslenken des Metallstreifens zur Anode und Druckspannungen in die Gegenrichtung (Bild 4.9). Die Auslenkung kann durch einen optischen Hebel auf der Meßskala angezeigt werden. Mit dieser können gut reproduzierbare Werte ermittelt werden. Sie wird häufig angewendet, da sie einfach in der Handhabung ist. Die Auslenkung des Meßstreifens kann auch elektromagnetisch kompensiert werden. Der Strom zur Erzeugung des kompensierenden magnetischen Feldes ist ein Maß für die Größe der Auslenkung des Metallstreifens.

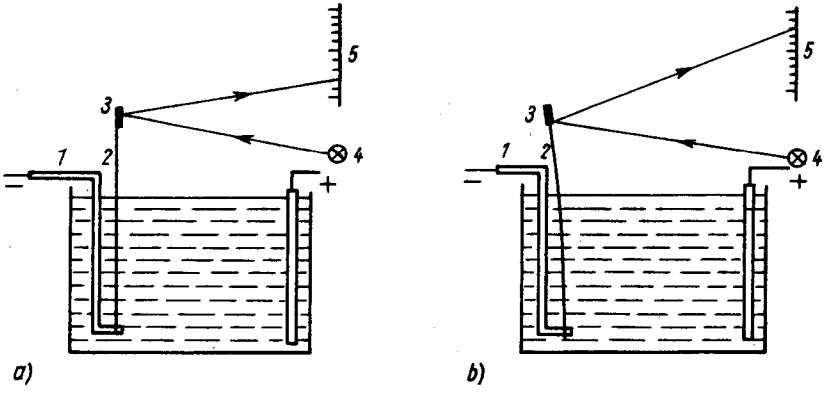


Bild 4.9. Streifenkontraktometer
a) Ausgangsstellung
b) Auslenkung der Katode nach dem Abscheiden einer Schicht Druckspannungen
1 isolierter Katodenhalter
2 Katodenblech
3 Spiegel
4 Lichtquelle
5 Meßskala

- Spiralkontraktometer

Das Spiralkontraktometer arbeitet nach dem Prinzip des Streifenkontraktometers. Der Metallstreifen ist bei dieser Methode als Spirale ausgeführt. Bei der Messung wird die Spirale an einem Ende eingespannt und auf ihrer Außenseite beschichtet. Liegen in der abgeschiedenen Schicht innere Spannungen 1. Art vor, ändert sich der Krümmungsradius der Spirale, d. h., das freie Ende der Spirale wird um einen bestimmten

Winkel verdreht. Dieser Winkel kann mit Hilfe einer Meßeinrichtung abgelesen werden.
Das Spiralkontraktometer erreicht gegenüber dem Streifenkontraktometer eine höhere Meßgenauigkeit, es ist aber aufwendiger in der Handhabung.

Messen der Längenänderung des Meßstreifens

Ein Streifen aus einer Metallfolie (etwa 10 mm x 200 mm) wird an beiden Enden fest eingespannt und beidseitig elektrolytisch beschichtet. Die inneren Spannungen 1. Art im Überzug verursachen eine Längenänderung der beschichteten Metallfolie. Zugspannungen ergeben eine Dehnung, Druckspannungen eine Verkürzung. Die Längenänderung wird mit Feinzeigern oder durch elektrische Meßgeräte angezeigt. Mit dieser Methode lassen sich sehr kleine innere Spannungen ermitteln, wenn Metallfolien mit einem kleinen E-Modul verwendet werden.

Die inneren Spannungen 2. und 3. Art lassen sich nur röntgenographisch bestimmen.

4.2.1.3. Härte

Die Härte eines Werkstoffs wird fast ausschließlich durch Eindrücken eines harten Prüfkörpers (z. B. Stahlkugel oder Diamanttetraeder) in die Probenoberfläche bestimmt. Das Verhältnis der zum Eindrücken des Prüfkörpers aufgewendeten Kraft zur Größe der Oberfläche des entstandenen Eindrucks ist das Maß für die Härte des zu prüfenden Werkstoffs:

$$H = \frac{F}{A_0} \quad \text{in N/mm}^2 \tag{4.8}$$

H Härte in N/mm^2
F Eindruckkraft in N
A_0 Oberfläche des entstandenen Eindrucks in mm^2

Ritzhärteprüfungen kommen heute fast nicht mehr zur Anwendung.
Bei dicken elektrolytisch hergestellten Schichten können die in der Werkstoffprüfung üblichen Härtebestimmungsmethoden (z. B. nach BRINELL, VICKERS oder ROCKWELL) eingesetzt werden (Eindruckkraft über 50 bzw. 100 N).
Bei Schichten unter 100 µm sind diese Methoden nicht mehr anwendbar. Die Härte dieser Schichten wird meist nach dem Prinzip des Vickersverfahrens mit Eindruckkräften von 0,01 bis 1,0 N (bzw. 3 N) vorgenommen. Dazu wird eine Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° als Prüfkörper verwendet. Die Eindrücke sind klein und nur mikroskopisch zu bestimmen. Diese Verfahren werden deshalb als Mikrohärteprüfungen bezeichnet. Dafür wurden spezielle Mikrohärte-Prüfeinrichtungen entwickelt.

Die Mikrohärteprüfung kann an der Oberfläche der Schicht oder am metallographischen Schliff senkrecht zur Schichtoberfläche vorgenommen werden. Der Meßvorgang besteht aus folgenden Schritten:

- Reinigen der Schichtoberfläche bzw. Anfertigen eines kratzerfreien Querschliffs,
- Auswählen der Eindruckkraft
  Die Eindruckkraft und damit die Größe des Eindrucks muß so gewählt sein, daß der Eindruck in einem Abstand von mindestens einer Eindrucksdiagonale vom Rand liegt. Das ist vor allem beim Härtemessen am metallographischen Querschliff zu beachten.
- Herstellen der Eindrücke,
- mikroskopisches Ausmessen der Eindrucksdiagonalen.

Die Auswertung erfolgt nach Gl. (4.9).

$$HV_m = \frac{F \cdot 2\cos\beta}{d^2} \tag{4.9}$$

Der Öffnungswinkel der Vickerspyramide beträgt 136°. Aus Gl. (4.9) folgt

$$HV_n = \frac{1{,}8544 \cdot 10^6 \cdot F}{d^2} \text{ in } N/mm^2 \tag{4.10}$$

HV_m Mikrohärte nach VICKERS in N/mm^2
d Länge der Eindrucksdiagonale in µm
F Eindruckkraft in N
β Ergänzung der Hälfte des Pyramidenöffnungswinkels auf 90°

Die Mikrohärte ist lastabhängig, d. h., bei kleinen Eindruckkräften ergeben sich größere Härten.
Die Härte wird deshalb meist mit mehreren Eindrucklasten bestimmt. Der Meßwert ist dann graphisch auf doppellogarithmischem Papier darzustellen und auf eine bestimmte Länge (z. B. 10 µm) der Eindrucksdiagonalen (Standardeindrucksdiagonale) zu interpolieren. Die Härte wird mit der Standardeindrucksdiagonale und der dazugehörigen Eindruckkraft berechnet. So ermittelte Härtewerte sind miteinander vergleichbar, wenn die Größe der Standardeindrucksdiagonale gleich ist.
Wird die Mikrohärte mit nur einer Eindruckkraft bestimmt, so ist auch deren Größe im Meßprotokoll anzugeben.
Mikrohärte und Makrohärte sind nicht miteinander vergleichbar und lassen sich auch nicht ineinander umrechnen.

4.2.1.4. Elektrische Leitfähigkeit

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit galvanischer Schichten kann nur an Folien oder auf nichtleitenden Grundwerkstoffen vorgenommen werden.

Die elektrische Leitfähigkeit wird meist mit der Gleichstrommethode gemessen. Aus den Meßwerten der Stromstärke und Spannung ergibt sich der Widerstand der Schicht. Am häufigsten kommt die in Bild 4.10 dargestellte Meßanordnung zur Anwendung. Aus dem Spannungsabfall wird der Widerstand der Metallschicht bei einer bestimmten Stromstärke nach Gl. (4.11) ermittelt.

$$R_X = \frac{I \cdot R_V - U}{I} \quad \text{in } \Omega \tag{4.11}$$

R_X Widerstand der Metallschicht
R_V Innenwiderstand des Spannungsmessers
U Spannung
I Stromstärke

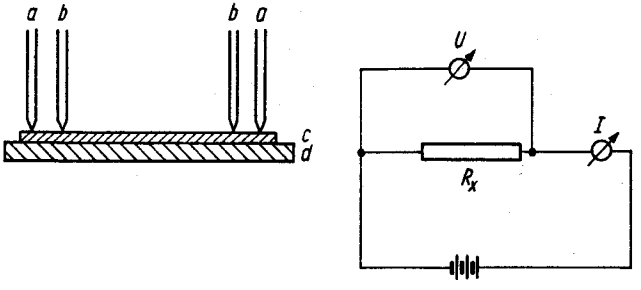


Bild 4.10. Meßanordnung zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und Schema des Schaltbildes
a Stromschneiden
b Spannungsschneiden
c Streifen der zu prüfenden Schicht
d nichtleitende Grundplatte oder nichtleitendes Substrat
R_V Innenwiderstand des Spannungsmessers
R_X Widerstand der zu prüfenden Metallschicht

Bei bekannten geometrischen Abmessungen kann die spezifische elektrische Leitfähigkeit nach Gl. (4.12) bestimmt werden:

$$\varkappa = \frac{l}{R_X \cdot q} \quad \text{in S} \tag{4.12}$$

$\varkappa$ spezifische elektrische Leitfähigkeit in S (Siemens)
l Meßlänge auf der Metallschicht (Abstand der Spannungsschneiden in Bild 4.7)
q Querschnitt des Prüfkörpers (Metallschicht)

Die Dicke der Metallschicht bzw. der Folie soll über die gesamte Meßlänge konstant sein. Da die elektrische Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist, muß die Temperatur während der Messung konstant gehalten und im Meßprotokoll angegeben werden.
Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit können auch Wirbelstromverfahren zur Anwendung kommen. Diese Verfahren erlauben die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nichtferromagnetischer Metallschichten ohne direkten Kontakt zwischen Prüfkörper und Meßeinrichtung.

4.2.1.5. Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit läßt sich meist nur nach qualitativen Methoden einschätzen. Die bisher entwickelten quantitativen Methoden sind nur für bestimmte Metallschichten geeignet, sind aufwendig in der Probenvorbereitung und weisen relativ große Meßunsicherheiten auf.

Die wichtigsten qualitativen Methoden sind:

- Biegeprobe

  Ein beschichteter Blechstreifen wird um einen Winkel von 180° gebogen. Nach dem Biegen ist die Metallschicht meist aufgerissen. An den Rißstellen wird festgestellt, ob die Schicht fest haftet, mechanisch abgelöst werden kann oder sich selbst abhebt ("abblättert").

- Torsionsprüfung

  Ein beschichteter Blechstreifen oder Draht wird um seine Längsachse verdreht. Die Zahl der Verdrehungen bis zum Abheben der Schicht kennzeichnet die Haftfestigkeit.

- Feilprobe

  Als Prüfkörper wird ein allseitig beschichtetes Werkstück an einer Kante angefeilt. Die Schicht darf sich bei einer guten Haftfestigkeit nicht abheben.

- Elektrolytische Prüfung

  Der Prüfkörper wird in einem Natriumhydroxidelektrolyt durch Anlegen einer Gleichspannung von etwa 10 V katodisch polarisiert. Die intensive Wasserstoffentwicklung führt bei schlechter Haftfestigkeit innerhalb von etwa 15 min zur Blasenbildung der Schicht.

Von den quantitativen Methoden hat nur der Oillard-Test (Bild 4.11) praktische Bedeutung erlangt.
Der Prüfkörper ist ein zylindrischer Metallstab, auf dessen einer Stirnseite eine 2 bis 3 mm dicke Metallschicht abgeschieden wird. Die Schicht

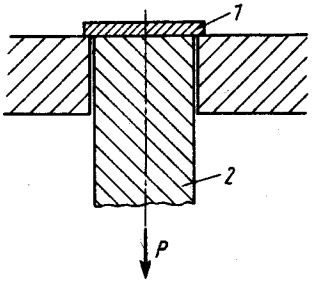


Bild 4.11
Bestimmung der Haftfestigkeit mit dem Oillard-Test
1 Metallschicht
2 zylindrischer Stab

muß danach zylindrisch abgedreht werden, so daß sie noch 2 bis 3 mm über die Stirnseite des Stabs hinausragt. Der Stab wird dann durch die Bohrung einer Stahlplatte gesteckt. Der Bohrungsdurchmesser darf nur wenig größer als der Stabdurchmesser sein, so daß die überstehende Schicht auf dem Bohrungsrand aufliegt. Die Kraft, die erforderlich ist, um den Stab durch die Bohrung zu ziehen, kennzeichnet die Haftfestigkeit. Die Haftfestigkeit wird in N/mm^2 angegeben.
Zur Ermittlung der Haftfestigkeit metallischer Schichten auf Plastwerkstoffen hat sich der Schältest bewährt. Es wird die Kraft gemessen, um einen 2,5 cm breiten Streifen vom Grundmaterial abzuschälen. Die Schälfestigkeit ist in N/mm anzugeben.

4.2.1.6. Verschleißfestigkeit

Es gibt keine Methode der Verschleißprüfung, mit der alle praktisch vorkommenden Verschleißbeanspruchungen beurteilt werden können.
Elektrolytisch erzeugte Schichten werden meist nach der Methode des gleitenden Abriebs geprüft. Dabei erfolgt der Abrieb durch einen flexiblen Trägerwerkstoff, auf dem ein Schleifmittel aufgebracht ist. Der Trägerwerkstoff wird auf eine Trommel oder ein Rad aufgespannt bzw. als endloses Band ausgebildet.
Maße für die Verschleißfestigkeit sind die Gewichts- bzw. Volumenänderungen nach einer bestimmten Prüfzeit oder die Zeit bis zum Freilegen des Grundmaterials.
Nach einer anderen Methode wird die Masse eines Schleifmittels erfaßt, die notwendig ist, um die Schicht des Prüfkörpers zu durchdringen. Das Schleifmittel trifft dabei aus einer bestimmten Höhe auf den 45° geneigten Prüfkörper auf. Verschleißprüfungen sind zeitaufwendig, weisen relativ große Meßunsicherheit auf und lassen sich meist nicht miteinander vergleichen. In vielen Fällen wird deshalb die Verschleißfestigkeit durch Bestimmen der Härte der Schicht eingeschätzt (s. Abschn. 4.2.1.3.).

4.2.1.7. Glanz

Die Bestimmung des Glanzes metallischer Oberflächen bereitet Schwierigkeiten, da der subjektive Glanzeindruck durch ein Meßverfahren schwer zu erfassen ist.
Durchgesetzt hat sich für die Glanzmessung das Bestimmen des Verhältnisses des direkt und des diffus reflektierenden Lichts, das auf eine ebene Oberfläche gelenkt wird (Bild 4.12).

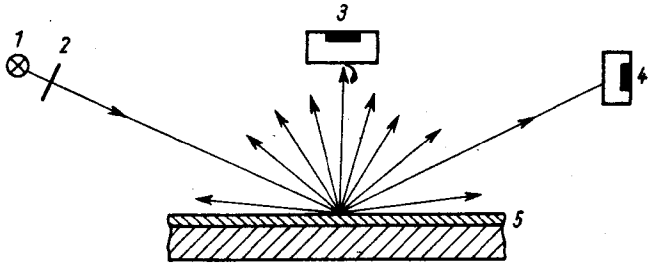


Bild 4.12. Meßanordnung zur Bestimmung des Glanzes
1 Lichtquelle
2 Sektorenblende
3 Photozelle zur Bestimmung des diffus reflektierten Lichtanteils
4 Photozelle zur Bestimmung des direkt reflektierten Lichtanteils
5 Prüfkörper

Liegen ebene Prüfkörper ohne Orientierung der Rauheit bzw. mit gleicher Rauheitsorientierung vor, können mit dieser Methode gut reproduzierbare Werte ermittelt werden.
Zur Glanzbeurteilung kommen auch Spiegelungsmethoden zur Anwendung, bei denen ein bestimmtes Schriftbild gespiegelt wird. Die Konturenschärfe kennzeichnet den Glanzgrad.

4.2.2. Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit

Metallische Schichten werden vorwiegend zum Korrosionsschutz eingesetzt. Der Gebrauchswert elektrolytisch hergestellter Schichten wird deshalb durch ihre Korrosionsbeständigkeit bestimmt.
Die Methoden zum Ermitteln der Korrosionsbeständigkeit können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- Freibewitterung (Auslagern in natürlicher Atmosphäre),
- Korrosionsprüfung unter bestimmten Anwendungs- und Lagerungsbedingungen (z. B. Mobiltest von galvanisierten Kraftfahrzeugteilen),
- Kurzzeitkorrosionsprüfung im Labor.

4.2.2.1. Freibewitterung

Die beschichteten Werkstücke werden unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen (s. TGL 18704) ausgelagert und in bestimmten zeitlichen Abständen auf Schicht- und Grundwerkstoffkorrosion beurteilt.
Methoden zur Beurteilung der Korrosion sind:

- Visuelle und mikroskopische Betrachtung des Prüfkörpers, Beschreiben des Oberflächenzustandes (z. B. Farb- und Glanzänderung, Art und Menge der Korrosionsprodukte, Abheben bzw. Aufreißen der Schicht),
- Bestimmen des Flächenanteils der Korrosionsprodukte der Schicht auf der Oberfläche,
- Bestimmen des Flächenanteils des korrodierten Grundwerkstoffs (z. B. Rostgrad),
- Ermitteln der Masseänderung,
- Prüfen der Änderung physikalischer Eigenschaften des Prüfkörpers.

Diese Versuche sind sehr zeitaufwendig. Sie gestatten jedoch eine direkte Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit und der Lebensdauer der beschichteten Teile.

4.2.2.2. Korrosionsprüfung unter bestimmten Anwendungs- und Lagerungsbedingungen

Die beschichteten Werkstücke werden unter spezifischen Einsatzbedingungen geprüft. Es gelten die gleichen Kriterien der Kontrolle und Auswertung der Korrosionsversuche wie bei der Freibewitterung.

4.2.2.3. Kurzzeitkorrosionsprüfung

Bei den Kurzzeitkorrosionsversuchen im Labor werden die Prüfkörper unter Bedingungen eingesetzt, die die praktischen Korrosionsbeanspruchungen nachahmen, aber den Korrosionsvorgang beschleunigen, so daß nach kurzer Zeit die Korrosionsbeständigkeit beurteilt werden kann. Die korrosionsbeschleunigenden Faktoren dürfen den natürlich ablaufenden Korrosionsmechanismus nicht verändern.
Nachstehend werden die wichtigsten Kurzzeitkorrosionsprüfungen beschrieben.

■ Salzsprühtest

Dieser Test wird zur Untersuchung elektrolytisch hergestellter Zink-, Kadmium-, Nickel- und Chromschichten angewendet. Die Prüflösung besteht aus einer 3- bis 5%igen Natriumchloridlösung mit einem pH-Wert von 6,5 bis 7,2.

Die Prüfung ist in einer geschlossenen Prüfkammer durchzuführen. Die Prüflösung wird in bestimmten Zeitabständen versprüht, z. B. 10 min sprühen, 50 min einwirken lassen. Die Prüftemperatur soll 20 °C ± 2 K betragen. Die relative Luftfeuchtigkeit in der Prüfkammer muß bei 95 bis 98% liegen.
Diese Korrosionsprüfung ist relativ zeitaufwendig. Die Beurteilung der Proben erfolgt in bestimmten Zeitabständen (z. B. nach 24 Stunden) durch Ermitteln der Rostbedeckungsfläche in Prozent bzw. der Massedifferenz.
Die Ergebnisse lassen meist keine Korrelation zur Korrosion unter atmosphärischen Bedingungen zu.

- Schwefeldioxidprobe

Mit der Schwefeldioxidprobe können z. B. elektrolytisch hergestellte Zink-, Kadmium-, Nickel-, Kupfer-Nickel-Chrom-Schichten auf ihre Korrosionsbeständigkeit in einer stark mit SO_2 belasteten Industrieatmosphäre geprüft werden. Die Schwefeldioxidprobe ist in einer geschlossenen Kammer, die eine relative Luftfeuchtigkeit von 95 bis 100% aufweist, durchzuführen. In regelmäßigen Zeitabständen (z. B. aller 24 Stunden) wird ein Gemisch von Schwefeldioxid und Kohlendioxid im Verhältnis 1 : 1 eingesprüht. Der Volumenanteil dieses Gasgemischs in der Prüfkammer beträgt maximal 0,7%. Die Temperatur während der Prüfung soll 38 °C ± 2 K betragen. Die Auswertung des Korrosionsversuchs wird entsprechend dem Salzsprühtest vorgenommen. Der Einfluß der Industriestaubentwicklung und der stark wechselnde Feuchtigkeitseinfluß können nicht erfaßt werden.

- Wechseltauchprobe

Diese Korrosionsprüfung ist für alle Beschichtungen geeignet. Sie soll die natürliche Beanspruchung durch wechselnde Wasserbeaufschlagung nachahmen. Die Proben können z. B. in destilliertes Wasser, Frischwasser, 3%ige Natriumchloridlösung oder Meerwasser bis 20 min/h getaucht werden. Die Trocknung erfolgt in einer geschlossenen Kammer bei 20 °C ± 5 K und 65% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Korrosionsbeständigkeit wird visuell beurteilt, wobei besonders auf Korrosion an Kanten, Überlappungen und anderen schwer trocknenden Stellen zu achten ist.
Außerdem können Rostbedeckungsgrad oder Massedifferenz ermittelt werden. Dieser Korrosionsversuch ist relativ zeitaufwendig, kann aber die Korrosionsbeanspruchung bei wechselnder Wasserbeaufschlagung gut wiedergeben.

- CASS-Test

Der CASS-Test wird zum Beurteilen der Korrosionsbeständigkeit von Nickel-Chrom- bzw. Kupfer-Nickel-Chrom-Schichten herangezogen. Die Prüfung erfolgt in einer geschlossenen Kammer.

Prüflösungen und -bedingungen:

Natriumchlorid	NaCl	50 g/l
Kupfer(II)-chlorid	$CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$	0,26 g/l
pH-Wert (Einstellen mit Essigsäure)		3,1...3,3
Prüftemperatur		50 °C ± 1 K
Prüfzyklus		24 h

Die Lösung wird ständig in die Prüfkammer eingesprüht.

Nach jedem Zyklus ist der Prüfkörper zu beurteilen. Der Test wird bis zum Durchbruch der Schicht fortgeführt und wie beim Salzsprühtest ausgewertet.
Der CASS-Test zeigt eine gute Korrelation zur Korrosion in der Außenatmosphäre. 24 Stunden CASS-Test soll der Korrosionsbeanspruchung von einem Jahr in Stadtatmosphäre entsprechen.

■ Corrodkote-Test

Der Corrodkote-Test ist geeignet zum Beurteilen der Korrosionsbeständigkeit von Kupfer-Nickel-Chrom- oder Nickel-Chrom-Schichten auf Stahl oder Zink. Er wird besonders für die Prüfung von korrosiv hochbeanspruchten Fahrzeugteilen verwendet.

Auf die Prüfkörper wird eine Paste folgender Zusammensetzung aufgetragen:

Eisen(III)-chlorid	$FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$	0,99 g
Kupfernitrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	0,21 g
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	6,0 g
Kaolin		180 g
Wasser (destilliert)		300 ml

Die Prüfkörper sind nach dem Auftragen der Paste eine Stunde bei Raumtemperatur und 50% relativer Luftfeuchtigkeit zu trocknen. Sie werden in einer Kammer bei einer Temperatur von 38 °C ± 2 K und einer Luftfeuchtigkeit von 90 bis 98% eingelagert. Nach jedem Prüfzyklus (16 Stunden) sind die Prüfkörper der Kammer zu entnehmen und nach Entfernen der Paste von der Oberfläche auf Durchbrüche der Schicht zu beurteilen. Der Versuch kann am gleichen Prüfkörper wiederholt werden. Bewertet wird die Korrosion des Grundmetalls (z. B. Rostpunkte bei Stahl).
Der Corrodkote-Test ist einfach durchzuführen und liefert gut reproduzierbare Ergebnisse.

4.2.3. Schichtdickenbestimmung

Der Korrosionsschutz sowie verschiedene physikalische Eigenschaften (z. B. Einebnung und Glanzgrad) hängen wesentlich von der Dicke der galvanisch erzeugten Metallschicht ab. Zur Schichtdickenmessung gibt es zahlreiche Methoden, die aber nur für bestimmte Grundmetall-Schichtkombinationen anwendbar sind. Bei der Auswahl des optimalen Meßverfahrens (kleine Meßunsicherheit, geringer Arbeitsaufwand) ist die Kenntnis der wichtigsten Schichtdickenmeßmethoden erforderlich.
Es wird zwischen zerstörend und zerstörungsfrei arbeitenden Schichtdickenmeßmethoden unterschieden.
Bei den zerstörend arbeitenden Meßmethoden wird die Schicht oder das gesamte Werkstück zerstört. Zerstörungsfrei arbeitende Meßmethoden gestatten die Schichtdickenbestimmung ohne Zerstörung der Schicht oder des Grundmaterials. In Tabelle 4.2 sind die wichtigsten Schichtdickenmeßmethoden und ihre Anwendungsmöglichkeiten zusammengestellt.

4.2.3.1. Zerstörende Schichtdickenmeßmethoden

■ Wägemethode

Die Schicht wird vom Grundwerkstoff chemisch oder elektrochemisch abgelöst. Aus der Massedifferenz kann die mittlere Schichtdicke wie folgt berechnet werden:

$$d = \frac{m}{A \cdot \varrho} \cdot 10^4 \text{ in } \mu m \qquad (4.13)$$

d Schichtdicke in µm
m Masse der abgelösten Schicht (Massedifferenz) in g
A Probenoberfläche in cm^2
ϱ Dichte des Schichtwerkstoffs in g/cm^3

Die Größe der Werkstückoberfläche muß sich mit einer Meßunsicherheit von ± 5% bestimmen lassen. Die Dicke der Schicht auf kompliziert geformten Teilen kann deshalb nicht nach dieser Methode ermittelt werden. Die erreichbare Meßgenauigkeit der Wägemethode beträgt ± 10%. Für das chemische Ablösen der Schicht vom Grundwerkstoff gilt TGL 18780 Bl. 3.
Anwendbarkeit der Methode siehe Tabelle 4.1.

■ Tüpfelmethode

Die Tüpfelmethode eignet sich für die Bestimmung der örtlichen Dicke von Metallschichten auf ebenen oder profilierten Werkstücken.

Tabelle 4.2. Anwendung der Schichtdickenmeßmethoden in Abhängigkeit vom Schicht- und Grundmaterial

Schicht	Schichtdickenmeßmethode		
	Ferromagnetische	Nichtferromagnetisches Grundmaterial	
		elektrisch leitend (z. B. Al, Zn, Cu und ihre Legierungen)	nichtleitend (z. B. Plaste Keramik)
Aluminium	1, 6, 7, 8, 11	-	3, 9, 11
Chrom	5, 6, 7, 8, 11	3, 4, 6, 9, 11	3, 9, 11
Zinn	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11	3, 4, 5, 6, 9, 11	3, 4, 9, 11
Zink	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11	-	3, 4, 9, 11
Kadmium	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11	-	3, 4, 9, 11
Kupfer	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11	3, 4, 6, 9, 11	4, 9, 11
Nickel	1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11	4, 5, 6, 11	4, 11
Blei	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10,11	4, 6, 9, 11	4, 9, 11
Silber	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 11	1, 2, 4, 5, 6, 11	4, 9, 11
Gold	6, 7, 8, 11	1, 2, 4, 6, 11	4, 9, 11
Cu/Ni	3, 4, 6, 10	3, 4, 6, 10	3, 4
Cu/Ni/Cr	3, 4, 6, 10	3, 4, 6, 10	3, 4
Ni/Cr	3, 4, 6, 10	3, 4, 6, 10	3, 4
Oxid	6, 7, 8	6, 9	-
Phosphat	6, 7, 8	6, 9	-

Ziffer	Methode	Meßunsicherheit[1] in %
	Zerstörende Methoden	
1	Wägemethode - chemische Ablösung der Schicht	± 10
2	Wägemethode - elektrochemische Ablösung der Schicht	± 10
3	Coulometrische Methode	± 5
4	Strahlmethode	± 15
5	Tüpfelmethode	± 20
6	Mikroskopischer Schliff	± 2

Tabelle 4.2 (Fortsetzung)

Ziffer	Methode	Meßunsicherheit[1] in %
	Zerstörungsfreie Methoden	
7	Magnetische Methode	± 10
8	Magnetinduktive Methode	± 5
9	Wirbelstrommethode	± 5
10	Thermoelektrische Methode	± 15
11	Methoden mit ionisierender Strahlung	± 5

[1] Die angegebenen Meßunsicherheiten beziehen sich auf optimale Meßbedingungen

Auf die metallisch saubere Oberfläche wird ein Tropfen der für jedes Schichtmetall spezifischen Prüfung aufgebracht. Nach einer festgelegten Einwirkungszeit wird der Tropfen mit Filterpapier abgewischt und kontrolliert, ob die Schicht schon durchbrochen ist. Die Anzahl der für den Durchbruch notwendigen Tropfen ist ein Maß für die Schichtdicke (Gl. 4.14). Die Tüpfelmethode soll bei konstanter Temperatur vorgenommen werden. Für Versuchstemperaturen zwischen 15 und 25 °C werden Korrekturfaktoren angegeben.

$$d = (n - 0{,}5) \cdot k \quad \text{in } \mu m \tag{4.14}$$

d Schichtdicke in µm
n Anzahl der für das Ablösen der Schicht verbrauchten Tropfen Prüflösung
k temperaturabhängiger Koeffizient

Die Schichtdickenmessung nach dem Tüpfelverfahren ist in TGL 18780 Bl. 2 standardisiert. Die Meßunsicherheit beträgt ± 20%. Die Messung ist mindestens an drei Stellen des Prüfkörpers durchzuführen.
Anwendbarkeit der Methode siehe Tabelle 4.2.

Mit einer modifizierten Tüpfelmethode können auch dünne Chromüberzüge (bis 1,2 µm) auf Nickel- oder kombinierten Kupfer-Nickel-Schichten bestimmt werden. Bei dieser Methode wird ein Tropfen konzentrierte Salzsäure auf die Prüfstelle gebracht und die Zeit vom Beginn der Gasentwicklung bis zum Sichtbarwerden des Nickels ermittelt. Die Dicke der Chromschicht in µm läßt sich aus der Durchdringungsdauer in s und einem temperaturabhängigen Koeffizienten berechnen.

■ Strahlmethode

Bei der Strahlmethode wird die Zeit bestimmt, die der Strahl einer geeigneten Prüflösung unter definierten Bedingungen benötigt, um die Metallschicht an der Aufprallstelle aufzulösen. Die Oberfläche der Schicht muß bei Beginn der Messung metallisch blank sein. Die Auflösezeit ist stark temperaturabhängig. Es muß deshalb bei konstanter Temperatur gemessen werden. Bei Schichten aus Elektrolyten mit organischen Inhibitoren kann die Auflösung beschleunigt oder gehemmt werden. Für jeden Schichttyp ist deshalb der Einfluß der Temperatur auf die Auflösezeit zu ermitteln und als Korrekturfaktor zu berücksichtigen.

Die Schichtdicke wird nach Gl. (4.15) berechnet:

$$d = t \cdot k \quad \text{in } \mu m \tag{4.15}$$

d Schichtdicke in µm
t Auflösezeit in s
k korrigierte Auflösekonstanten in µm/s

Für jedes Schichtmetall liegen Prüflösungen vor, die eine gleichmäßige Auflösegeschwindigkeit gewährleisten und den Durchbruch der Schicht anzeigen.
Mit dieser Methode kann die Schichtdicke mit einer Meßunsicherheit von ± 15% bestimmt werden. Die Strahlmethode ist nach TGL 18780 Bl. 1 standardisiert.
Anwendungsmöglichkeiten der Methode siehe Tabelle 4.2.

■ Coulometrische Schichtdickenmessung

Bei der coulometrischen Schichtdickenmessung wird von einer definierten Fläche des Prüfkörpers mit einer konstanten Stromstärke in einem Elektrolyt mit bekannter, meist 100%iger, konstanter Stromausbeute die Schicht anodisch aufgelöst.
Sind die Meßfläche, die Stromdichte und die Stromausbeute bekannt, so ist die Schichtdicke nach dem Faradayschen Gesetz der Auflösezeit direkt proportional und kann nach Gl. (4.16) berechnet werden-

$$d = \frac{I \cdot t \cdot Ae \cdot p_a}{10 \cdot A \cdot \varrho} \quad \text{in } \mu m \tag{4.16}$$

d Schichtdicke in µm
I Stromstärke bei der Auflösung A
t Auflösezeit in s
Ae elektrochemisches Äquivalent in mg/As
p_a anodische Stromausbeute
ϱ Dichte des Schichtmetalls in g/cm^3

Die Meßfläche ist meist eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 5 mm. Der Endpunkt der anodischen Auflösung der Schicht wird durch einen Potentialsprung angezeigt (Bild 4.13). Während der Messung wird der Elektrolyt umgewälzt. Nach dieser Methode können Schichten mit einer Dicke von 0,1 µm bis 50 µm bestimmt werden. Die Elektrolyte für die anodische Auflösung müssen so zusammengesetzt sein, daß ein Anätzen des Schichtmetalls vor dem Beginn der eigentlichen Messung nicht möglich ist und beim Freilegen des Grundmetalls ein Potentialsprung auftritt.

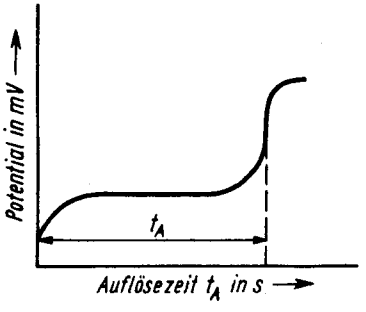


Bild 4.13
Typischer Potentialverlauf beim anodischen Auflösen einer elektrolytisch abgeschiedenen Schicht

Diese Methode ist für alle metallischen Schichten, außer Edelmetall- und verschiedene Legierungsschichten, anwendbar (siehe Tabelle 4.2). Die Meßunsicherheit beträgt meist weniger als ± 5% bei ebenen und weniger als ± 10% bei gekrümmten Oberflächen der Prüfkörper.

■ Mikroskopische Schichtdickenmessung am metallographischen Querschnitt

Die mikroskopische Schichtdickenmessung ist für alle Grundmetall-Schichtkombinationen mit Schichtdicken über 2 µm anwendbar und in den meisten Ländern als Schiedsmethode anerkannt.
Bei dieser Methode wird die Schicht im metallographischen Querschliff durch ein Auflichtmikroskop (Metallmikroskop) betrachtet und ihre Dicke mit einem Meßokular oder einer Okularmeßschraube bestimmt. Dabei können die lokale Dicke und die Gleichmäßigkeit der Schicht ermittelt werden.
Die Methode ist aufwendig in der Prüfkörpervorbereitung, die aus folgenden Teilschritten besteht:

- Trennen des zu untersuchenden Werkstückabschnitts (Prüfkörper),
- Aufbringen einer metallischen Schicht auf den Prüfkörper zum Schutz der zu messenden Schicht gegen Beschädigung beim Schleifen und Polieren (Einbettungsschicht),
- Einbetten des Prüfkörpers in ein härtbares Harz oder in eine Spannvorrichtung,
- Schleifen und Polieren des Prüfkörpers,
- Ätzen der Schicht.

Die Schicht muß kratzerfrei und deutlich abgegrenzt von der Einbettung und dem Grundmetall im Mikroskop erkennbar sein.
Für die mikroskopische Schichtdickenmessung gilt die TGL 18780 Bl. 4.
Die Meßunsicherheit hängt von der Dicke der zu messenden Schicht, der Rauheit der Schicht und des Grundmaterials, der Qualität der Schliffvorbereitung und vom optischen Auflösevermögen des verwendeten Mikroskops ab. Die Meßgenauigkeit dieser Methode für dünne Schichten kann erhöht werden, wenn die Schicht unter einem Winkel von weniger als 90° zur Schliffebene liegt (Schrägschliff - Bild 4.14).

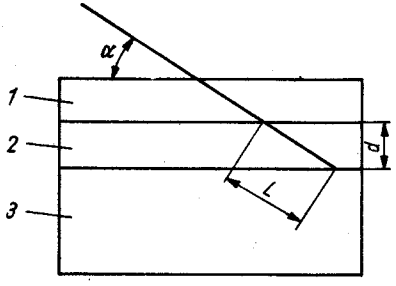


Bild 4.14
Prinzip des Schrägschliffs
1 Einbettungsschicht
2 Schicht der Dicke d
3 Grundmetall

$$L = d \cdot \sin\alpha \qquad (4.14)$$

4.2.3.2. Zerstörungsfreie Schichtdickenmeßmethoden

Der Vorteil der zerstörungsfreien Meßmethoden besteht im schnellen und beschädigungsfreien Messen der Schichtdicke. Die Schichtdicke wird bei den zerstörungsfreien Verfahren nicht direkt, sondern durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften des Grund- und Schichtwerkstoffs gemessen. Deshalb lassen sich die Verfahren nur anwenden, wenn sich die physikalischen Eigenschaften (z. B. Permeabilität, elektrische Leitfähigkeit, Ordnungszahl) von Grund- und Schichtwerkstoff unterscheiden.
In der folgenden Übersicht sind die wichtigsten Unterschied der Eigenschaften von Grund- und Schichtwerkstoff zusammengestellt.

Bedingungen für die Anwendung zerstörungsfreier Methoden:

Methode	unterschiedliche physikalische Eigenschaften zwischen Schicht- und Grundwerkstoff
magnetisch und magnetinduktiv	Permeabilität
Wirbelstrom	elektrische Leitfähigkeit
ionisierende Strahlung	Ordnungszahl
thermoelektrisch	thermoelektrisches Verhalten

Durch die mittelbare Messung der Schichtdicke über die physikalischen Werkstoffeigenschaften liegt bei allen zerstörungsfreien Meßmethoden ein starker Einfluß der Geometrie des Werkstücks im Bereich des Meßtasters vor.
Zerstörungsfrei arbeitende Meßgeräte müssen auf die vorliegenden Bedingungen - Geometrie und Unterschied in den physikalischen Eigenschaften zwischen Schicht und Grundwerkstoff - einjustiert werden.

■ Magnetische Methoden

Zur magnetischen Methode zählen die Haftkraft- und die Magnetflußmethode. Beide arbeiten mit Dauermagneten.
Die magnetische Schichtdickenmeßmethode ist anwendbar für nicht ferromagnetische Schichten auf ferromagnetischen Grundwerkstoff (siehe Tabelle 4.2).

- Haftkraftmethode

Bei der Haftkraftmethode wird der Dauermagnet beim Annähern an den ferromagnetischen Grundwerkstoff angezogen. Die Anziehungskraft erreicht beim Berühren des Dauermagneten mit dem Grundwerkstoff ein Maximum und verringert sich mit dem Abstand vom Grundwerkstoff. Befindet sich auf dem ferromagnetischen Grundwerkstoff eine nichtferromagnetische Schicht, so verringert sie die maximale Anziehungskraft quadratisch mit zunehmender Dicke der Schicht.
Beim Meßvorgang wird die Kraft ermittelt, die erforderlich ist, um den Dauermagneten vom beschichteten Grundwerkstoff zu trennen. Aus Eichkurven ist die Schichtdicke zu entnehmen.

- Magnetflußmethode

Bei direkter Berührung des Dauermagneten (Magnetjoch) mit der Oberfläche eines ferromagnetischen Werkstoffs liegt der maximale magnetische Fluß vor, der sich mit zunehmendem Abstand des Jochs vom ferromagnetischen Werkstoff verringert. Dieses Verhalten wird zum Messen der Dicke nichtferromagnetischer Schichten auf ferromagnetischem Grundwerkstoff ausgenutzt.
Die magnetischen Methoden sind für Schichten bis 1 mm Dicke anwendbar. Ihre Meßunsicherheit beträgt mindestens $\pm$ 10%. Sie sind in TGL 18780 Bl. 6 standardisiert.

■ Magnetinduktive Methode

Die magnetinduktive Methode ist zur Dickenmessung nichtferromagnetischer Schichten auf ferromagnetischem Grundwerkstoff geeignet.
Am häufigsten wird das Transformatorprinzip zur Schichtdickenmessung eingesetzt (Bild 4.15).

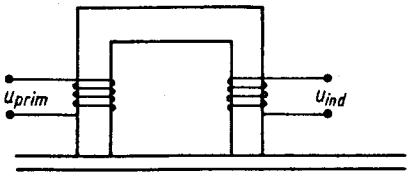


Bild 4.15
Prinzip der magnetinduktiven Schichtdickenmessung
U_{prim} angelegte Wechselspannung
U_{ind} induzierte Spannung

In der Primärspule entsteht bei der angelegten Wechselspannung (U_{prim}) im Spulenkern ein magnetisches Wechselfeld. Das magnetische Feld schließt sich über den ferromagnetischen Grundwerkstoff und induziert in der Sekundärspule eine Wechselspannung (U_{ind}). Wird der magnetische Fluß durch eine nichtferromagnetische Schicht (Spalt) gestört, liegt an der Sekundärspule ein geschwächtes magnetisches Feld vor, das nur eine verringerte Spannung (U_{ind}) induzieren kann. Die in der Sekundärspule induzierte Spannung verringert sich mit zunehmender Schichtdicke.
Schichtdickenmeßgeräte nach dieser Methode erreichen unter optimalen Meßbedingungen eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 3%.
Höhere Meßfehler ergeben sich vor allem durch Unterschiede in der Permeabilität des Grundwerkstoffs bei Serienmessungen, Rauheit der Oberfläche, in der Meßgeometrie zwischen Justieren und Messen.
Die magnetinduktive Methode ist in TGL 18 780 Bl. 6 standardisiert. Anwendbarkeit siehe Tabelle 4.2.

- Wirbelstrommethode

Die Anwendung der Wirbelstrommethode zur Schichtdickenmessung ist möglich, wenn Grund- und Schichtwerkstoff in ihrer elektrischen Leitfähigkeit sehr unterschiedlich sind. Elektrisch nichtleitende Schichten auf elektrisch leitenden, nichtferromagnetischen Grundwerkstoffen (z. B. aloxydiertes Aluminium) sind am besten geeignet.
Zur Messung wird die Rückwirkung der in einer elektrisch leitenden Oberflächenzone erzeugten Wirbelströme auf eine Meßspule bestimmt. Die Meßspule wird von Wechselstrom durchflossen, der die Wirbelströme im Grundwerkstoff induziert. Die Größe der Wirbelströme und damit ihre Rückwirkung nimmt mit zunehmendem Abstand der Meßspule vom Grundwerkstoff ab.
Die Meßunsicherheit der Methode beträgt bei Isolierschichten auf elektrisch leitenden, nichtferromagnetischen Werkstoffen $\pm$ 3%. Die Methode ist auch zur Bestimmung der Dicke dünner, elektrisch leitender, nichtferromagnetischer Schichten auf Nichtleitern geeignet. Sie findet vor allem für die Schichtdickenmessung der in Tabelle 4.2 genannten Schicht-Grundwerkstoff-Kombinationen Anwendung und ist in TGL 18780 Bl. 6 standardisiert.

■ Methoden mit ionisierender Strahlung

Die Schichtdickenbestimmung mit ionisierender Strahlung ist nach verschiedenen Wirkprinzipien möglich. Am häufigsten wird die Betarückstrahlmethode zur Dickenmessung metallischer Schichten eingesetzt. Die Methode ist anwendbar, wenn sich Grund- und Schichtwerkstoff um drei Ordnungszahlen unterscheiden.

Bei der Betarückstrahlmethode wird die β-Strahlung beim Eindringen in einen Werkstoff um mehr als 90° vom Einfallswinkel gestreut. Sie kehrt also an die Schichtoberfläche zurück. Die Intensität der rückgestreuten Strahlung ist von der Schichtdicke abhängig und bleibt ab einer bestimmten Schichtdicke konstant (Sättigungsschicht).

Die **β-Rückstrahlmethode** eignet sich besonders zum Messen dünner Schichten. (z. B. Goldschichten auf Kupfer ab 0,1 µm).

Unter optimalen Meßbedingungen kann eine Meßunsicherheit von weniger als $\pm$ 5% erreicht werden.

Die β-Rückstrahlmethode ist auch für die kontinuierliche Schichtdickenmessung einsetzbar.

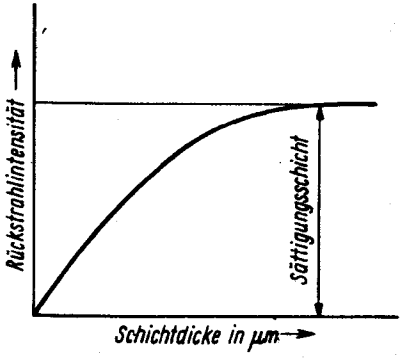


Bild 4.16
Intensität der β-Rückstrahlung in Abhängigkeit von der Dicke der zu messenden Schicht

Anwendungsmöglichkeiten siehe Tabelle 4.2.

■ Thermoelektrische Methode

Die thermoelektrische Methode wird hauptsächlich zum Messen der Dicke von Nickelschichten auf Stahl (auch mit Kupferzwischenschicht), Kupfer, Messing und Zink eingesetzt. Sie kann auch für andere Schicht-Grundwerkstoff-Kombinationen verwendet werden. Die thermoelektrische Methode ist die einzige Methode zum zerstörungsfreien Messen von Nickelschichten auf Stahl im Bereich von 5 bis 40 µm.

Bei der thermoelektrischen Methode wird die Thermospannung zwischen Schicht und Grundwerkstoff gemessen. Die Meßgenauigkeit ist dabei von allen Größen abhängig, die die Thermospannung zwischen Schicht und Grund-

Tabelle 4.3. Identifizierung von Metallen nach dem Tüpfelverfahren

Durchführung	Auswertung	
Metalloberfläche reinigen		
Salpetersäure (1 : 1)	unlöslich Aluminium Chrom Gold Platin Rhodium	löslich - farblose Lösung Kadmium Blei Zink Silber (nur geringer Angriff) - gefärbte Lösung Kobalt rosa Kupfer blau Eisen gelb Nickel grün (Metallfarbe unterscheiden) - flockige Fällung Sb-Legierung
Oberflächen spülen und trocknen		
Salzsäure (konz.) aufbringen	unlöslich Gold Platin Rhodium	löslich - farblose Lösung Aluminium - grüne Lösung Chrom
Oberfläche spülen und trocknen		
Königswasser (1 Vol.-Teil konz. Salpetersäure und 3 Vol.-Teile konz. Salzsäure) aufbringen	unlöslich Rhodium	löslich - Gold Platin (Metallfarbe unterscheiden)

werkstoff beeinflussen und die Wärmeleitfähigkeit der Schicht verändern.
Die wichtigsten Einflußgrößen sind:

- Gefüge des Grundwerkstoffs und der Schicht,
- Reinheit des Schichtwerkstoffs,
- Geometrie des Prüfkörpers.

Die Meßunsicherheit dieser Methode beträgt etwa $\pm$ 15%.

4.2.4. Identifizierung des Schicht- bzw. Anodenmetalls

Die Tüpfelreaktionen sind ein schnelles und sicheres Mittel zum Erkennen des Schicht- bzw. Anodenmetalls.
Tüpfelreaktionen können nur an metallisch blanken Oberflächen durchgeführt werden. Chromat-, Phosphat- und Oxidschichten, Anstriche und sämtliche Verunreinigungen müssen vor dem Tüpfeln entfernt werden. Die Prüftemperaturen sollen nicht unter 20 ^{o}C liegen. Auf die Metalloberfläche werden stets nur wenige Tropfen der Säure gegeben.
In Tabelle 4.3 sind systematisches Vorgehen beim Tüpfeln und Hinweise zur Unterscheidung der Metalle dargestellt.

5. Oberflächenvorbehandlung und -nachbehandlung

5.1. Mechanische Verfahren

Die Werkstücke besitzen durch Urformen (Gießen, Walzen, Schmieden) und die anschließende spanende oder spanlose Formung auf ihren Oberflächen Unebenheiten, Poren, Grate und Riefen. Die Auswahl und der Umfang der mechanischen Bearbeitungsstufen werden durch die Forderungen an das endgültige Aussehen der Werkstücke bestimmt.
Durch den Einsatz moderner, einebnender Elektrolyte kann bereits ein erheblicher Anteil der Werkstücke ohne vorherige mechanische Vorbehandlung mit der gewünschten Oberflächenqualität galvanisch beschichtet werden. Das kostenaufwendige manuelle Schleifen und Polieren wird damit immer mehr eingeschränkt. Das ergibt gleichzeitig eine Verbesserung des Gesundheits- und Arbeitsschutzes.
Die noch erforderliche mechanische Oberflächenvorbehandlung von Gestellteilen erfolgt durch Schleifen - vorwiegend mit Schleifbändern - sowie durch Bürsten und Polieren mit Schleif- und Poliermitteln an rotierenden Bürsten und Scheiben.
Schüttfähige Kleinteile werden dagegen - in rotierenden Glocken oder Trommeln bzw. bei niederfrequenten Schwingungen in speziellen Behältern - mit Schleif- oder Polierkörpern und chemischen Zusätzen mechanisch geschliffen und poliert.

5.1.1. Mechanische Vorbehandlung von Gestellteilen

Bei der mechanischen Vorbehandlung von Gestellteilen werden durch das spanabhebende Schleifen zunächst die herausragenden Werkstoffteilchen abgetragen und anschließend die Werkstückoberflächen durch Polieren eingeebnet.

5.1.1.1. Verfahren

- Schleifen

Beim Schleifen dringt das harte Schleifkorn des Schleifmittels unter dem aufgewendeten Druck in die weniger harte Werkstoffoberfläche ein, bringt das Metall entlang seiner Wirkungsspur bei hoher örtlicher Wärmeentwicklung zum Fließen und hebt es spanförmig ab.

Die Größe der dabei auf der Oberfläche entstehenden Schleifriefen hängt von den Abmessungen, der Form und Eindringtiefe des Schleifkorns ab. Mit kleiner werdender Korngröße nimmt deshalb die Rauhtiefe der Metalloberfläche immer mehr ab.

■ Bürsten

Rundbürsten aus Fiber-, Sisal- oder Dederonfasern mit einem Auftrag von Schleifpaste oder in Öl gebundenen Mikrokörnungen ergeben eine dem Schleifen ähnliche Wirkung.
Das Bürsten wird teilweise noch zum Beseitigen der Schleifriefen des Feinschliffs oder zum Vorpolieren eingesetzt.

■ Polieren

Durch das Polieren an rotierenden Stoffscheiben, mit einem Auftrag von in Fett oder Wachs gebundenen Poliermitteln, werden die auf der Werkstückoberfläche vorhandenen Schleifriefen eingeebnet.
Die verwendete Polierscheibe (Stoff, Art), das eingesetzte Poliermittel (Material, Korngröße), das gewählte Bindemittel (Gleit- und Kühleigenschaften) sowie der aufgewendete Anpreßdruck beeinflussen entscheidend die Reibungswärme und damit die plastische Verformung der einzuebnenden Oberflächenschicht.

5.1.1.2. Schleifmittel und ihre Korngrößen

■ Schleifmittel

Schleifmittel sind kristalline, körnige Stoffe, die wegen ihrer Härte zur spanabhebenden Bearbeitung anderer Werkstoffe eingesetzt werden.

Die natürlichen Schleifmittel Bims, Quarz, Naturkorund, Schmirgel und Diamant werden meist nur für spezielle Bearbeitungsaufgaben verwendet.

Die künstlichen Schleifmittel Siliziumkarbid und Elektrokorund lassen sich mit gleichbleibender Härte billig herstellen und werden deshalb umfassend angewendet.

- Siliziumkarbid: 97% SiC, Härte nach Mohs 9,6
  Sorten: Siliziumkarbid, grün — Kurzzeichen SKG
  Siliziumkarbid, schwarz — Kurzzeichen SKS
  Harte, scharfkantige Kristalle, die durch Struktur und Splitterfähigkeit gute selbstschärfende Eigenschaften besitzen. Besonders geeignet zum Schleifen von Grauguß, Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium usw.
- Elektrokorund: 60 bis 99% Al_2O_3, Härte nach Mohs 9
  Sorten: Normalkorund — Kurzzeichen NK
  mindestens 94% Al_2O_3

Halbedelkorund	Kurzzeichen HK
Edelkorund mindestens 99% Al_2O_3	Kurzzeichen EK
Rubinkorund mindestens 97% Al_2O_3, 1,5% Cr_2O_3	Kurzzeichen RK

Besonders geeignet zum Schleifen von Werkstoffen hoher Festigkeit wie Stahl, Stahlguß, Temperguß usw.

- Korngrößen der Schleifmittel

Für das Schleifen sind Schleifmittel einheitlicher Körnung zu verwenden. Unsaubere Schleifmittel hinterlassen einzelne, tiefe Schleifriefen, die nur durch zusätzlichen Polieraufwand eingeebnet werden können.
Im Fachbereichstandard TGL 29-804, Ausgabe 12.72, sind die Bezeichnungen, Anwendung sowie Korngrößen für Schleifmittel aus Siliziumkarbid und Korund festgelegt.

Die Siebkörnungen umfassen die Korngrößen der Schleifmittel > 40 µm. Das Korngrößen-Kurzzeichen der Siebkörnung entspricht der Maschenweite des Siebes, auf welchem das Nennkorn als Rückstand liegen bleibt, dividiert durch 10; z. B. Körnung 8 - die Hauptfraktion, d. h. das Kennkorn, muß durch ein Prüfsiebgewebe nach TGL 0-4188 mit der Maschenweite 100 µm hindurchgehen, jedoch auf dem Prüfsieb mit der Maschenweite 80 µm als Rückstand liegen bleiben.

Die Mikrokörnungen für Schleifmittel umfassen 11 Körnungen mit einer mittleren Korngröße von 53 bis 3 µm, gemessen mit dem Fotosedimentometer.

Als Kurzzeichen der Mikrokörnungen ist der auf- bzw. abgerundete Sollwert der mittleren Korngröße in µm mit einem vorgesetzten F als Symbol für "Feinkorn" festgelegt.

5.1.1.3. Poliermittel

Das Poliermittel muß sich beim Poliervorgang elastisch den partiellen Druckdifferenzen zwischen Polierscheibe und unebenem Werkstück anpassen und durch die dabei entstehende Reibungswärme eine dünne Oberflächenschicht plastisch nahezu vollkommen einebnen können.

Als Poliermittel werden verwendet:

- Wiener Kalk - Gemisch von Kalzium- und Magnesiumoxid mit Korngröße < 1 µm,
  besonders geeignet zum Polieren von Nickel und zum Nachglänzen polierter Werkstücke;

- Tonerde - Aluminiumoxid (Al_2O_3),
  nahezu universelles Poliermittel für alle Metalle;
- Polierrot - Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3),
  vorwiegend zum Polieren von Edelmetallen;
- Poliergrün - Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3),
  vorzugsweise zum Polieren harter Metalle wie Stahl, Chrom, Chromnickelstahl.

5.1.1.4. Pasten und Emulsionen für das Schleifen und Polieren

Die Schleif- und Polierpasten bestehen aus in Fett oder Wachs gebundenen Schleif- und Poliermitteln.
Die Fette und Wachse sind Binde-, Gleit- und Kühlmittel zugleich. Sie sollen neutral sein und eine gute Verarbeitung der Pasten in handelsübliche Formen ermöglichen. Innerhalb des beim Schleifen und Polieren auftretenden Temperaturbereichs (400 bis 1000 °C) darf sich die Viskosität der Paste nur soweit verändern, daß der Pastenfilm (Schmierfilm) nicht abreißt und seine Gleiteigenschaften beibehält. Bei gleicher Korngröße kann der Angriff des Schleif- und Poliermittels durch einen hochviskosen Pastenfilm verringert werden. Die Fette und Wachse müssen kühlend wirken, um übermäßige Temperaturerhöhungen und damit ein "Brennen" der Scheiben zu vermeiden. Es entstehen sonst auf den Metalloberflächen Veränderungen und Rückstände, die nur schwer wieder entfernt werden können. Sie sind häufig die Ursache für das ungenügende Haften der abgeschiedenen Metallschichten.
Durch Zusatz von grenzflächenaktiven Stoffen (s. Abschnitt 5.2.1.3.) werden die Gleiteigenschaften verbessert und die Pasten gleichzeitig wasserlöslich gemacht, so daß die Pastenrückstände meist bereits durch Emulgieren in heißem Wasser abgelöst werden können.
Bei den Schleif- und Polieremulsionen sind die Schleif- und Poliermittel im flüssigen Gleit- und Kühlmittel gebunden. Die Schleif- und Poliermittel müssen als disperse Phase innerhalb des Gleit- und Kühlmittels vorliegen, so daß vorwiegend Mikrokörnungen Verwendung finden. Die Emulsionen lassen sich dosiert auf die Scheiben spritzen, besitzen gutes Kühlvermögen und können in Entfettungslösungen leicht entfernt werden. Beim Überdosieren der Emulsionen treten durch den "Scheibenwind" teilweise erhebliche Sprühverluste auf, die zum Verschmutzen der Arbeitsplätze führen.

5.1.1.5. Schleif- und Poliermittelträger

Zur mechanischen Vorbehandlung von Gestellteilen sind die Schleif- und Poliermittel auf den Umfang von Scheiben oder Bändern gebunden bzw. wer-

den als Schleif- und Polierpasten oder Emulsionen während des Arbeitsvorgangs zugeführt.

■ Schleifscheiben

Feste Schleifkörper aus Schleifmitteln nach TGL 29-804 mit meist keramischer Bindung werden zum Abtragen großer Unebenheiten und Entfernen starker Grate oder für die Vorbereitung von Teilen zur technischen Verchromung verwendet.

■ Schleifbänder

Die endlosgewebten Bänder aus Köper (3 bis 4 m lang) sind mit plastgebundenen Schleifmitteln beschichtet. Das Schleifband besitzt eine große Schleifmitteloberfläche und infolge des langen Umlaufs in der Luft gute Kühlung. Durch Zusatz von Schleiffetten kann dem Entstehen von Schleifstaub entgegengewirkt und insbesondere bei feineren Körnungen ein schnelles Zusetzen des Bandes verhindert werden.
Die Schleifbänder können ein- bis zweimal nachgeschärft werden.

■ Scheiben mit Schleifmittelauftrag

Es ist noch üblich, zum Schleifen Filzscheiben oder enggesteppte Tuchscheiben einzusetzen. Die Schleifmittel werden meist mit Kaltleim auf den Umfang der Scheiben gebunden. Diese Scheiben mit Schleifmittelauftrag sind elastischer als feste Schleifkörper. Filzscheiben lassen sich dem Profil des zu schleifenden Werkstücks anpassen.

Verwendet werden

- für das Grobschleifen harte Filzscheiben, enggesteppte Tuchscheiben aus groben Geweben, wie Leinwand oder Drell,
- zum Feinschleifen vorwiegend Scheiben aus Mittel- oder Feinfilz bzw. enggesteppte Tuchscheiben z. B. aus Köper oder Nessel.

■ Bürsten

Rundbürsten bestehen aus Papp-, Blech- oder Holzkernen mit eingesetzten Fiber- oder Dederonfasern bzw. Sisalkordeln. Sie werden zum Beseitigen der Schleifriefen des Feinschliffs oder zum Vorpolieren der Werkstücke verwendet. Vorteilhaft sind auch Bürstenleisten aus Blech mit geklemmten Fasern, die spiralförmig gebogen mit den zugehörigen Deckscheiben zu Rundbürsten unterschiedlicher Breite kombiniert werden können. Rundbürsten eignen sich besonders zum Bearbeiten von stark profilierten Werkstücken. Die Schleifmittel werden in Öl gebunden sowie als Schleifpaste auf das Werkstück oder die Bürste aufgetragen.
Draht-Rundbürsten (Zirkulardrahtbürsten) aus Stahl-, Chromnickelstahl- oder Messingdraht 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser werden angewendet

- zum manuellen Entfernen der Beizrückstände von Werkstücken,die nur in kleineren Stückzahlen vorliegen,
- für das Kratzen der metallischen Oberflächen, wenn ein bestimmter "Mattstrich" gefordert wird.

■ Polierscheiben

Zum Polieren werden Tuchscheiben - Volltuchscheiben bzw. aus größeren Einzelstücken zusammengelegt, mit unterschiedlichem Abstand gesteppt oder ungenäht - sowie Polierringe verwendet.
Die Härte des zu polierenden Metalls und die Form des Werkstücks sind für die Wahl der einzusetzenden Polierscheibe ausschlaggebend.

Härtere Polierscheiben - festes Tuch, wie Leinwand, Köper oder Nessel, enggesteppt bzw. Filzscheiben - werden zum Polieren gering profilierter Oberflächen oder härterer Metalle (Stahl, Nickel, Chrom, Kupferlegierungen) sowie zum Erzielen einer starken Polierwirkung eingesetzt.

Weichere Polierscheiben - weiches Tuch, wie Barchent, Flanell, Baumwolle als Volltuchscheiben, ungenäht - werden zum Polieren stärker profilierter Oberflächen oder Metalle geringerer Härte (Kadmium, Kupfer, Zink, Zinn, Silber) verwendet. Durch ihre größere Elastizität können sich diese Scheiben besser dem Profil des Werkstücks anpassen,und der Kantenabtrag wird in Grenzen gehalten.

Weiche Polierscheiben - vorwiegend aus Wolltuchen - werden zum Nachglänzen der polierten Oberflächen verwendet.

Polierringe, Polierfinger bestehen aus gefalteten Tuchbahnen der genannten Stoffarten mit nach dem Scheibenumfang auslaufenden Fäden.
Bei Polierringen wird die gefaltete, gesteppte Tuchbahn auf einem Pappkern befestigt oder in ein Metallfutter geklemmt. Die Polierfinger bestehen aus einzelnen Stoffröllchen, die auf einer Seite mit dem Kern verbunden sind. Es wird damit eine bessere Kühlwirkung als beim Polieren mit Scheiben erzielt. Die elastischen Polierfinger eignen sich besonders gut zum Polieren profilierter Werkstücke.

5.1.1.6. Technologie

Die Technologie muß nach der mechanischen Vorbehandlung die geforderte Oberflächenqualität gewährleisten.
Die einzelnen Arbeitsstufen - Schleifen, Bürsten und Polieren - sind darauf auszurichten, die Rauhtiefen zu verringern und damit eine gleichmäßig glatte Werkstückoberfläche zu erzielen.
Die nachstehende Arbeitsstufenfolge umfaßt die üblichen Arbeitsstufen für die mechanische Vorbehandlung von Gestellteilen. Erst nach Überprüfung aller Einflußfaktoren - Urformung, spanende oder spanlose Formung, Ein-

satz moderner, einebnender Elektrolyte - sollten davon die notwendigen Arbeitsstufen für den Bedarfsfall abgeleitet werden.
Die Auswahl der Bänder und Scheiben, der Schleif- und Poliermittel sowie der Fette, Pasten und Emulsionen richtet sich nach dem Werkstoff, der Form und der Oberflächenbeschaffenheit der Werkstücke.

- Grobschleifen (Feuern) - schnelles Abtragen starker Unebenheiten, z. B. keramisch gebundene Schleifscheiben, Schleifbänder, Filzscheiben, enggesteppte Tuchscheiben mit Schleifmitteln der Körnungen 32 bis 8, trocken oder mit Schleiffetten.
- Feinschleifen (Schlichten) - Abtragen geringerer Unebenheiten und Beseitigen der Schleifriefen des Grobschliffs, z. B. Schleifbänder, Filzscheiben oder enggesteppte Tuchscheiben mit Schleifmitteln der Körnungen 6 bis 4 bzw. der Mikrokörnungen F 29 bis F 23, Zugabe von Schleiffetten oder Schleifpasten.
- Bürsten - Beseitigen der Schleifriefen des Feinschliffs bzw. Vorpolieren, z. B. Rundbürsten aus Fiber-, Sisal- oder Dederonfasern mit Auftrag von Schleifpaste bzw. in Öl gebundenen Schleifmitteln der Mikrokörnungen F 29 bis F 13.
- Vorpolieren - Einebnen feiner Unebenheiten, Beseitigen der Schleifriefen des Feinschliffs bzw. des Bürstenstriches, z. B. enggesteppte Tuchscheiben sowie Polierringe mit Auftrag von Polierpasten oder Polieremulsionen.
- Hochglanzpolieren - Einebnen der Oberfläche, Entfernen der feinen Polierstriche, z. B. gesteppte oder ungenähte Tuchscheiben (Schwabbelscheiben) sowie Polierringe mit Auftrag von Polierpasten oder Polieremulsionen.
- Nachglänzen - Entfernen der Polierpastenrückstände und des Fettschleiers, z. B. ungenähte, weiche Tuchscheiben, meist mit einem Auftrag von Glänzmitteln (Wiener Kalk).

Die für Guß- und Blechteile verschiedener Metalle angewendeten Arbeitsstufen sind mit den Korngruppen in Tabelle 5.1 aufgeführt.
Beim Einsatz von Schleif- und Poliermaschinen mit Drehstrom-Asynchronmotoren werden wirtschaftliche Umfangsgeschwindigkeiten mit Scheiben und Bürsten in den Durchmesserbereichen entsprechend Tabelle 5.2 erreicht.

5.1.1.7. Schleif- und Poliermaschinen

Die üblichen Schleif- und Poliermaschinen bestehen meist aus einem polumschaltbaren Drehstrom-Asynchronmotor mit zwei Wellenenden. Er wird mit seinem Gehäuse zum Arbeiten im Sitzen auf einen niedrigen Ständer (Wellen-

Tabelle 5.1. Arbeitsstufen für die mechanische Vorbehandlung von Gestellteilen verschiedener Grundmetalle

Grundmetall	Vorschleifen mit Körnung	Feinschleifen mit Körnung	Bürsten	Polieren
Eisen und Stahl				
- Gußteile	8	5/SP, SF	SP, SF	PP bei Bedarf
- Blechteile	8 bei Bedarf	5/SP, SF	SP, SF	PP bei Bedarf
Kupfer, Kupferlegierungen, Zink				
- Gußteile	5	F 23/SP, SF	SP	PP
- Blechteile	-	-	SP	PP
Leichtmetalle				
- Gußteile	6	4 bis F 23/ SP, SF	SP	PP
- Blechteile	4	F 23/SP, SF	SP	PP

SP = Schleifpaste SF - Schleiffett PP = Polierpaste

Tabelle 5.2. Durchmesserbereiche für wirtschaftliche Umfangsgeschwindigkeiten von Scheiben und Bürsten

Arbeitsstufe	Umfangsgeschwindigkeit m/s	Drehzahl der Spindel U/min	Durchmesser der Scheibe oder Bürste mm
Grob- und Feinschleifen	25...35	2850 1450	200...250 350...450
Vor- und Hochglanzpolieren	35...50	2850 1450	250...350 450...600
Bürsten	30...40	2850 1450	200...300 400...500

Niedrige Umfangsgeschwindigkeiten für harte Metalle oder Scheiben über 40 mm breit.
Hohe Umfangsgeschwindigkeiten für weiche Metalle oder Scheiben bis 40 mm breit.

mitte 600 mm über dem Boden) oder für das Arbeiten im Stehen auf einen hohen Ständer (Wellenmitte 1000 mm über dem Boden) montiert.
Die Motoren, mit kleinem Durchmesser langgestreckt gestaltet, besitzen weit herausragende, biegesteife, in Wälzlagern gelagerte Wellen. An den Wellenenden sind Flansche zur Aufnahme der Scheiben aufgesetzt, und in die Stirnseiten können Polierspitzen oder zylindrische Verlängerungen mit Preßflanschen eingeschraubt werden. Damit ist es möglich, auch sperrige Werkstücke zu bearbeiten.
Ausgehend von den besonderen Arbeitsbedingungen, müssen die Maschinen robust, praktisch schwingungsfrei und staubdicht geschlossen sein. Die Motoren werden mit den Drehzahlen 950, 1450 oder 2850 U/min sowie polumschaltbar mit 1450/2850 U/min bzw. 950/1450 U/min für 50 Hz geliefert.

Bei speziellen Schleif- und Poliermaschinen erfolgt der Antrieb von einem eingebauten Motor über Keilriemenscheiben auf die in Wälzlagern gelagerte Arbeitswelle. Die damit erreichbaren Drehzahlen im Bereich von 1400 bis 2400 U/min ermöglichen bei den üblichen Scheibendurchmessern das Arbeiten mit optimalen Umfangsgeschwindigkeiten. Treiben zwei eingebaute Motoren zwei getrennt gelagerte Wellen an, kann an der gleichen Maschine mit unterschiedlichen Drehzahlen gearbeitet werden.
Grundsätzlich ist auch eine stufenlose Drehzahleinstellung möglich, sie wird jedoch praktisch kaum eingesetzt.
Schleif- und Poliermaschinen können durch Aufstecken einer Kontaktscheibe auf die Arbeitswelle sowie Ansetzen eines Halterohrs mit Gegenrolle zum Führen und Spannen des Schleifbandes zu Bandschleifmaschinen nachgerüstet werden. Bandschleifmaschinen gibt es jedoch auch in Spezialausführung.

Das Schleifen der Werkstücke - mit der Körnung des aufgezogenen Schleifbandes - erfolgt an dem Umfang der Kontaktscheibe. Durch Belegen des Holz- oder Metallkerns mit Gummi, Leder oder Textilien können die Härte und das Oberflächenprofil der Kontaktscheibe den zu schleifenden Werkstükken angepaßt werden. Der Durchmesser der Kontaktscheibe verändert sich beim Schleifen nicht. Er ist - ausgehend von der Drehzahl des Schleifmotors - so zu wählen, daß mit den optimalen Bandgeschwindigkeiten (Stahl 25 bis 35 m/s, Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium 30 bis 40 m/s) gearbeitet wird.
Die Standzeit des Schleifbandes steht in engem Zusammenhang mit dem Anpreßdruck p in MPa und der Band- bzw. Schleifgeschwindigkeit v in m/s. Diese Beziehung wird als $p \cdot v = \text{const}$ ausgedrückt, d. h., mit der Erhöhung der Schleifgeschwindigkeit und damit des Abtragvolumens kann bei gleichzeitiger Verminderung des Anpreßdrucks die Standzeit der Schleifbänder beibehalten oder sogar verlängert werden (druckloses Schleifen). Im allgemeinen sollen die Bandgeschwindigkeiten bei Kontaktscheiben mit Holzkern 35 m/s und mit Metallkern 60 m/s nicht überschreiten.

5.1.1.8. Schleif- und Polierautomaten

Mit dem Einsatz von Schleif- und Polierautomaten können die Arbeitsproduktivität und Qualität gesteigert und gleichzeitig die Kosten für Lohn und Schleifmittel gesenkt werden.
Als Voraussetzung müssen jedoch Werkstücke in hohen Stückzahlen und geeigneten Formen vorliegen.
Der Gesundheits- und Arbeitsschutz des Bedienpersonals wird dabei wesentlich verbessert.
Es werden folgende Konstruktionsprinzipien und Einsatzgebiete unterschieden:

- Rundtischautomaten

Die Spanneinheiten sind auf einem Rundtisch angeordnet. Die eingespannten Werkstücke werden taktmäßig den in der Arbeitsstufenfolge tangential dazu aufgestellten Schleif- und Poliereinheiten zugeführt und von ihnen bearbeitet.
Besonders geeignet zum Schleifen und Polieren rotationssymmetrischer Teile, wie Radkappen, Scheinwerfergehäuse usw.

- Flachschleif- und Polierautomaten

Die Werkstücke werden von Spanneinheiten aufgenommen, die auf einem umlaufenden Plattenband befestigt sind. Beidseitig hintereinander oder über dem Plattenband angeordnete Schleif- oder Poliereinheiten bearbeiten die Werkstücke in der Arbeitsstufenfolge. Für breite Teile werden oszillierende Scheiben verwendet.
Besonders geeignet zum Schleifen und Polieren von Blechteilen, wie Türbeschläge, Scharniere, Abdeckbleche usw. Dieses Konstruktionsprinzip wird auch für Automaten zum Schleifen von Bändern im kontinuierlichen Durchzug eingesetzt.

- Schleif- und Polierstraßen

Die Werkstücke durchlaufen mit den Spanneinheiten taktmäßig die in der Arbeitsstufenfolge aufgestellten Schleif- und Poliereinheiten. An jeder Schleif- oder Poliereinheit wird nur ein Teil der Oberfläche des Werkstücks bearbeitet. Besonders geeignet für Werkstücke mit unregelmäßiger Formgebung oder zum partiellen Bearbeiten von Werkstücken, wie Stoßstangen, Gehäuse usw.

5.1.2. Mechanische Vorbehandlung von Kleinteilen

Von schüttfähigen Kleinteilen müssen vor dem metallischen Beschichten oft Stanzgrate entfernt, Kanten gerundet, Zunder beseitigt und Oberflächen-

rauhigkeiten abgetragen bzw. eingeebnet werden. Durch das Schleifen mit Natursteinen sowie keramisch- oder plastgebundenen Schleifkörpern (Chips) in wäßrigen Lösungen lassen sich gerundete Kanten und glatte, metallisch reine Oberflächen erzielen, die durch Polieren noch eingeebnet und verdichtet werden können können.

5.1.2.1. Verfahren

- Rotationsgleitschleifen

Bei dem Rotationsgleitschleifen der Kleinteile in Glocken oder Trommeln erfolgt ein meßbarer Werkstoffabtrag durch das Gleiten der Schleifkörper über die Werkstücke.
Der Abtrag wird von der eingesetzten Ausrüstung, den verwendeten Schleifkörpern, den in Wasser gelösten chemischen Zusätzen und der Bearbeitungszeit (0,5 bis 6 Stunden) beeinflußt. Hohe Abtragsleistungen werden erreicht, bis die Grate entfernt und die Kanten gerundet sind. Anschließend erfolgt nur noch ein relativ geringer Flächenabtrag.

- Vibrationsgleitschleifen

Bei dem Vibrationsgleitschleifen werden die Kleinteile mit den Schleifkörpern und der Schleifflüssigkeit in einem offenen Arbeitsbehälter bei niederfrequenten Schwingungen von 25 bis 35 Hz geschliffen.
Die zu bearbeitenden Teile sind in die Schleifkörper eingebettet. Die intensive Relativbewegung zwischen Werkstück und Schleifkörpern an nahezu jeder Stelle im Arbeitsbehälter führt gegenüber dem Rotationsgleitschleifen zu höheren Abtragleistungen und kürzeren Bearbeitungszeiten. Die Werkstücke können während der Bearbeitung beobachtet und zur Beurteilung entnommen werden.

- Kugelpolieren

Beim Polieren in rotierenden Trommeln rollen hochglanzpolierte Stahlkugeln oder -stifte unter dem Druck ihrer Masse über die Kleinteile und erzeugen eingeebnete, verdichtete Oberflächen. Auf die zu polierenden Metalle abgestimmte Polierlösungen suspendieren die abgetragenen feinen Metall- bzw. Schmutzteilchen und wirken oxidlösend. Die Polierdauer - von 30 Minuten bis zu mehreren Stunden - ist abhängig vom Werkstoff und der zu erzielenden Oberflächenqualität der Teile sowie von Form, Abmessung und Drehzahl der Poliertrommel.
Das Kugelpolieren ist besonders für Teile mit gerundeten Formen geeignet, die untereinander gut abrollen oder gleiten. Dünnwandige oder scharfkantige Werkstücke sowie Teile mit Außengewinden können nicht kugelpoliert werden.

Durch den Einsatz moderner Glanzelektrolyte für das Galvanisieren von Kleinteilen wird das Kugelpolieren nur noch für spezielle Anwendungen genutzt.

5.1.2.2. Schleif- und Polierkörper

■ Schleifkörper

Natursteine können zum Gleitschleifen von Kleinteilen mit unterschiedlicher Körnung und Härte verwendet werden.
Die Körnung - bis 6 mm, 7 bis 14 mm oder 15 bis 30 mm - ist so zu wählen, daß die Schleifkörper auch die Vertiefungen des Oberflächenprofils ausschleifen können, ohne sich zu verklemmen. Mit größerer Körnung wird meist eine größere Rauhtiefe bei höherer Schleifleistung erzielt und mit kleinerer Körnung eine geringere Rauhtiefe bei verminderter Schleifleistung.

Die Schleifkörper aus Natursteinen müssen vor ihrem ersten Einsatz untereinander einige Stunden mit Wasser gereinigt und gerundet werden. Nach dem Reinigen und Runden, aber auch nach längerem Einsatz der Steine, ist ein erneutes Gattieren erforderlich.
Keramisch- oder plastgebundene Schleifkörper mit synthetisch hergestellten Schleifmitteln bieten, wegen ihrer definierten Abmessungen und gleichbleibenden Zusammensetzung, für den Anwender Vorteile.
Bei keramischgebundenen Schleifkörpern wird die Abtragleistung und erreichbare Rauhtiefe entscheidend von der Menge und Korngröße des Schleifmittels (z. B. Siliziumkarbid oder Korund) beeinflußt. Sie eignen sich für das Rotations- und Vibrationsgleitschleifen.
Plastgebundene Schleifkörper besitzen einen höheren Abrieb und sollten deshalb nur zum Feinschleifen in Vibratoren mit kontinuierlicher Reinigung der Schleifflüssigkeit eingesetzt werden.
Für die Gleitschleifverfahren finden nachstehende Natursteine und Schleifkörper Anwendung.

Rotationsgleitschleifen:

- Vorschleifen mit aluminiumsilikathaltigen Mineralien (z. B. Feldspate, Härte nach Mohs 6, wie Gneis, Basalt) oder keramischgebundenen Schleifkörpern,
- Feinschleifen mit Mineralien, die Kalziumverbindungen enthalten (z. B. Kalkspate, Härte nach Mohs 3, wie Kalzit, Dolomit, oder keramischgebundenen Schleifkörpern.

Vibrationsgleitschleifen:

- Vorschleifen mit siliziumhaltigen Mineralien (z. B. Quarz, Härte nach Mohs 7, wie Granit, Seesteine) oder keramischgebundenen Schleifkörpern,
- Feinschleifen, meist mit keramisch- oder plastgebundenen Schleifkörpern.

Beim Rotationsgleitschleifen werden etwa zwei Drittel des Trommel- oder Glockenvolumens mit Schleifgut und Schleifkörpern im Verhältnis 1 : 3 bei gut abrollenden Teilen, bis 1 : 8 bei dünnwandigen, empfindlichen Werkstücken beschickt.
Beim Vibrationsgleitschleifen wird der Behälter bis zur Arbeitshöhe mit Schleifgut und Schleifkörpern im Verhältnis 1 : 5 bis 1 : 10 gefüllt.

Nach der Bearbeitung werden die Werkstücke von den Schleifkörpern mit Vibrationssieb oder Magnetabscheidern getrennt.

- Polierkörper

Zum Kugelpolieren von Kleinteilen aus Stahl werden vorwiegend gehärtete, hochglanzpolierte Kugeln aus Chromstahl von 2 bis 6 mm Durchmesser verwendet. Kleinteile aus Metallen geringerer Härte lassen sich auch mit gratfreien, glatten Kugeln aus Keramik, Porzellan oder mit Polierkörpern aus Hartholz, Leder sowie Hartholzspänen unter Zusatz von Polieremulsionen polieren. Die Polierkörper sind so bemessen, daß sie in die Vertiefungen der Oberfläche eindringen, aber darin nicht festgeklemmt werden können. Anstelle der Kugeln kann auch eine Mischung aus Kugeln und Stiften zweckmäßig sein.
Nur hochglänzende, fettfreie Kugeln und Stifte ergeben eine gute Polierwirkung. Fettige, oxydierte Stahlkugeln sind durch Abkochen in einer Lösung mit 20 g/l Natriumhydroxid (NaOH) und 10 g/l Natriumzyanid (NaCN) zu reinigen. Nach dem Polieren der Kugeln untereinander in Polierlösung sind sie wieder einsatzfähig.
Das Poliergut muß allseitig in die Polierkörper eingebettet sein.
Etwa zwei Drittel bis drei Viertel des Trommelvolumens wird mit Poliergut und Polierkörpern beschickt. Überschläglich werden dabei auf etwa 10 kg Polierkugeln - je nach Empfindlichkeit der Werkstücke - 1 bis 3 kg Poliergut zugegeben.
Nach dem Polieren müssen die Polierkugeln in der Polierlösung verbleiben, um ihre Oxydation zu vermeiden.

5.1.2.3. Schleif- und Polierlösungen

Für den Ansatz von Schleif- und Polierlösungen werden in Wasser lösliche Chemikalien (Compounds) verwendet. Ihre Zusammensetzung ist auf ein gutes Benetzen der Werkstückoberflächen, das Suspendieren des Abriebs sowie das Emulgieren noch vorhandener Fette und Öle gerichtet. Die Chemikalienzusätze halten während der Bearbeitungszeit die Werkstücke und Schleifkörper sauber, unterstützen damit die Schleif- und Polierwirkung und verhindern das Korrodieren der Oberflächen.

■ Schleiflösungen

Die Zusammensetzung der Chemikalien für Schleiflösungen ist auf den Werkstoff der zu schleifenden Werkstücke, die Schleifkörper und die durchzuführende Arbeitsstufe abzustimmen. Die Chemikalienkonzentration beträgt 10 bis 25 g/l, meist mit einem Zusatz von etwa 0,2 g/l Netzmittel.
Zum Schleifen von Eisen und Stahl werden alkalische Lösungen (z. B. Natriumkarbonat (Na_2CO_3) oder Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) unter Zusatz von Netzmitteln verwendet.
Empfindliche Metalle wie Kupfer und Kupferlegierungen können in alkalischen Lösungen (z. B. Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) oder Pentanatriumtrimetaphosphat ($Na_5P_3O_{10}$) mit Zusatz von Netzmitteln geschliffen werden.
Werkstücke aus Aluminium und Aluminiumlegierungen sind in Lösungen mit Konzentrationen von 5 bis 10 g/l bei pH kleiner als 8 (z. B. mit gleichen Teilen Natriumhydrogenfluorid (NaHF) und Natriumhydrogensulfat ($NaHSO_4$) unter geringem Zusatz von Netzmitteln zu schleifen.
Präparierte Schleiflösungen sind nach Vorschrift des Herstellers anzuwenden.
Bei dem Rotationsgleitschleifen soll die Schleiflösung zum Vorschleifen etwa 50 mm unterhalb der Füllguthöhe bzw. zum Feinschleifen etwa 20 bis 30 mm über den Werkstücken und Schleifkörpern stehen. Bei jeder Trommelfüllung ist neue bzw. regenerierte Schleiflösung zuzugeben. Deshalb ist es zweckmäßig, bei Entleeren der Trommeln die Schleiflösung aufzufangen und einer zentralen Regenerierung zuzuführen.
Bei dem Vibrationsgleitschleifen wird die am Boden des Arbeitsbehälters ablaufende Schleiflösung zunächst in hintereinandergeschaltete Absetzbehälter geleitet. Der Abrieb von Werkstücken und Schleifkörpern setzt sich darin ab, bevor die Schleifflüssigkeit in den Sammelbehälter läuft. Die regenerierte Schleiflösung wird wieder auf das Schleifgut gesprüht, so daß sie ständig umläuft.
Es ist auch die einmalige Verwendung der Schleiflösung mit dosiertem Zusatz von Chemikalien - vor dem Einlaufen in den Arbeitsbehälter - möglich. Die Vorteile der einmaligen Verwendung sind Konzentrationsänderung während der Bearbeitung (Verringerung der Konzentration nach der Grobreinigung), größere Reinheit der Werkstückoberflächen und teilweise höherer Durchsatz an Schleifgut. Dem stehen als Nachteile der erhöhte Verbrauch an Chemikalien und Wasser sowie die aufwendigere Abwasserbehandlung gegenüber.

■ Polierlösungen

Polierlösungen für das Kugelpolieren müssen das Gleiten der Kugeln unterstützen und dabei reinigend und oxidlösend wirken.
Sie enthalten meist Natriumkarbonat (Na_2CO_3), Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) bzw. Natriumzyanid (NaCN) in Konzentrationen von 10 bis 20 g/l mit Zusatz von Tensiden oder Seife.

Die Polierlösung soll 20 bis 30 mm über den Werkstücken und Polierkörpern stehen.
Bei dem Polieren entsteht an der Oberfläche der Polierlösung weißer Schaum. Er bindet Metallabrieb und Schmutz. Starke Graufärbung zeigt an, daß die Polierlösung ersetzt werden muß.

5.1.2.4. Ausrüstungen zum Schleifen und Polieren von Kleinteilen

■ Apparate für das Rotationsgleitschleifen

Für das Rotationsgleitschleifen werden sechs- oder achteckige Glocken oder Trommeln aus Stahl bzw. Stahl mit einer Hartgummiauskleidung oder aus abriebfestem Plast als Arbeitsbehälter eingesetzt.
Der Durchmesser des Arbeitsbehälters und seine Drehzahl bestimmen mit Schleifweg und Schleifgeschwindigkeit die Einwirkung der Schleifkörper auf die zu schleifenden Werkstücke. Für das Schleifen robuster, harter Werkstücke sind größere, für empfindlichere leicht zu deformierende Werkstücke kleinere Durchmesser des Arbeitsbehälters zu wählen.
Gleitschleif-Glockenapparate mit Fassungsvermögen von 100 bis 150 dm^3 werden konisch oder zur Erhöhung der Schleifwirkung doppelkonisch ausgeführt. Mit der Schwenkeinrichtung ist es möglich, die Glocke zum Schleifen empfindlicher Teile in eine vorteilhafte Schräglage einzustellen.
Gleitschleif-Trommelapparate mit einem Fassungsvermögen der Trommel bis 600 dm^3 können zur wirtschaftlichen Bearbeitung von Werkstücken in größeren Mengen oder Dimensionen Verwendung finden.
Die Drehzahl kann mit 10 bis 30 U/min an die Bearbeitungsaufgabe angepaßt werden. Die Verwendung mehrerer kleiner Trommeln anstelle einer großen hat sich für die Bearbeitung kleiner Chargen bewährt.

■ Maschinen für das Vibrationsgleitschleifen

Der Arbeitsbehälter sitzt auf Schraubendruckfedern, die auf dem Maschinenbett verankert sind. Er ist zur Geräuschdämpfung und gegen Abrieb mit einer Hartgummischicht ausgekleidet. An dem Behälterboden ist die Hauptwelle mit den verstellbaren Schwungmassen in Pendelrollenlagern gelagert. Sie wird vom Motor mit Keilriemen über eine zwischengelagerte Welle angetrieben.
Durch das Verstellen der Schwungmassen können die Amplitude (meist im Bereich von 0 bis 8 mm) und durch das Ändern der Drehzahl des stufenlosen Antriebs die Frequenz (zwischen 25 und 35 Hz) an die Bearbeitungsaufgabe angepaßt werden. Die gesamte Maschine ist mit einem schalldämmend ausgekleideten Stahlblechgehäuse umgeben. Eine Umpumpeinrichtung reinigt die Schleifflüssigkeit vom Schleifabrieb. Die Schleifkörper bleiben damit über den gesamten Bearbeitungszeitraum griffig.

■ Apparate für das Trommelpolieren

Zum Polieren von Kleinteilen in Trommeln werden die gleichen Apparate wie für das Rotationsgleitschleifen eingesetzt.
Die Durchmesser und die Drehzahlen der Poliertrommel sind auf den Werkstoff und die Form der zu polierenden Teile abzustimmen.
Gestanzte Stahlteile und Teile aus Kupfer oder Kupferlegierungen werden in Trommeln von 200 bis 400 mm Durchmesser, kompakte Stahlteile in Trommeln bis 600 mm Durchmesser bearbeitet. Größere Trommeldurchmesser ergeben einen höheren Druck der Polierkugeln.
Die Trommeldrehzahlen können zwischen 10 bis 40 U/min stufenlos oder auch gestuft auf das Teilesortiment abgestimmt werden.

5.2. Chemische und elektrochemische Verfahren

5.2.1. Reinigen und Entfetten

5.2.1.1. Grundlagen

Der Korrosionsschutz und die Lebensdauer organischer und metallischer Schutzschichten werden entscheidend von der Haftung auf dem Grundmetall beeinflußt. Festhaftende Schichten können nur auf fettfreien, metallisch reinen Oberflächen erzielt werden.
Deshalb sind die Verunreinigungen und Fettschichten von galvanisch zu beschichtenden Oberflächen in zwei Stufen zu entfernen:

- Reinigen und Vorentfetten,
- Feinentfetten.

Das Reinigen und Vorentfetten der Metalloberflächen kann erfolgen in

- organischen Lösemitteln oder
- alkalischen Reinigern.

Das Feinentfetten wird in alkalischen Entfettungselektrolyten durchgeführt.
Manuelles Entfetten durch Abbürsten mit Kalkbrei ist teilweise noch üblich, wenn für große bzw. stark profilierte Bauteile in geringen Stückzahlen eine gute Entfettungswirkung ohne spezielle Ausrüstungen erreicht werden soll.

■ Verunreinigungen

Aus gewalzten Blechen, gezogenen Profilen, geschmiedeten oder gegossenen Rohlingen hergestellte Werkstücke werden oft bereits nach dem Urformen mit Korrosionsschutzmitteln behandelt.
Die Oberflächen werden vor dem Galvanisieren durch Trenn-, Umform- und Fügeprozesse verunreinigt.

Nach spanender Formung treten Schneidöle, Bohremulsionen, Schleif- und Poliermittel sowie Metallflitter und Abrieb auf.
Die spanlose Formung hinterläßt Rückstände aus Mineralölen, Gleit- und Ziehfetten mit Zusätzen aus Graphit, Paraffin, Glyzerin und Silikon.

Die thermische Behandlung beeinflußt die Werkstückoberflächen durch Zunder, Silikate, Ruß oder Kohlenstaub.
Als Korrosionsschutz für die Zwischenlagerung werden die Teile meist mit Konservierungsmitteln auf Wachs-, Öl- oder Fettbasis behandelt.

■ Fettschichten

Die abzulösenden Fettschichten bestehen aus

- Mineralölen
  vorwiegend paraffinische oder naphthenische gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Paraffine (Alkane), Vaseline (Cycloalkane);
- natürlichen Fetten und fetten Ölen
  Ester höherer azyklischer Monokarbonsäuren (Fettsäuren) mit Glyzerin. Es sind gemischte Triglyzeride, die als feste Fette Palmitinsäure (Hexadecansäure) oder Stearinsäure (Octadecansäure) und als fette Öle Ölsäure (Octadecensäure) oder Linolsäure (Octadecadiensäure) enthalten;
- Gemischen von Mineralölen mit natürlichen Ölen
  Sie liegen in der Praxis mit Zusätzen von Seifen, geschwefelten Ölen, Chlorparaffinen (Chloralkanen), Emulgatoren und oberflächenaktiven Stoffen vor.

■ Grenzflächenvorgänge

Bei dem Reinigen und Entfetten von Metalloberflächen handelt es sich um Grenzflächenvorgänge zwischen den Phasen Metalloberfläche/Reinigungslösung.
Durch die Urformung sowie die spanende oder spanlose Bearbeitung besitzt die Metalloberfläche Poren, Lunker, Einschnitte und Riefen, in denen die festen oder flüssigen Verunreinigungen verankert sind. Die tatsächliche Oberfläche ist gegenüber der geometrischen - infolge der Rauheit - bedeutend größer.
Staub, Metallflitter, Abrieb oder Ruß haften durch Adhäsion auf der Oberfläche. Dagegen sind angelagerte Schleif- und Poliermittel, Gleit- und Ziehfette sowie Konservierungsmittel - einschließlich der darin enthaltenen festen Teilchen - durch Kohäsion untereinander und durch Adsorption an die Metalloberfläche gebunden.
Für die einwandfreie Reinigung und Entfettung ist das Entfernen der ersten angelagerten Molekülschichten besonders wichtig. Bereits eine Fettschicht von $5 \cdot 10^{-6}$ mm Dicke verhindert teilweise und die von $9 \cdot 10^{-6}$ mm Dicke vollständig das Benetzen eines Bleches mit Wasser.

Die an der Phasengrenze Metalloberfläche/Reinigungslösung liegende Fettschicht ist physikalisch, z. B. durch elektrostatische Kräfte, aber auch chemisch, durch Chemisorption, adsorptiv an die Metalloberfläche gebunden.

Physikalische, reversible (umkehrbare) Adsorption besteht z. B. bei der Anlagerung von Mineralölen. Die adsorbierten Moleküle lassen sich ablösen, ohne eine Veränderung der Metalloberfläche zu bewirken.
Chemisch adsorptiv, irreversibel (nicht umkehrbar) sind z. B. die natürlichen Fette und fetten Öle auf der Metalloberfläche gebunden. Bei ihrem Ablösen verändert sich der Oberflächenzustand.

5.2.1.2. Reinigen und Entfetten mit organischen Lösemitteln

Das Reinigen und Entfetten mit organischen Lösemitteln kann für zu galvanisierende Teile nur als Vorentfettung angesehen werden.
In dem Lösemittel werden die durch Kohäsion untereinander und physikalische Adsorption an die Metalloberfläche gebundenen Öle, Fette und Wachse gelöst, abgeschwemmt und molekular verteilt.
Auf der Metalloberfläche haftender oder in den gelösten Schichten eingelagerter Staub, Abrieb oder Ruß wird dabei abgespült.
Eine vollständige Entfettung tritt nicht ein, da die chemisorptiv an die Metalloberfläche gebundenen Fettschichten nicht abgelöst werden und infolge Anreicherung des Lösemittels mit Fetten beim Entnehmen der Teile eine Rückbefettung erfolgt.
Die organischen Lösemittel können grundsätzlich in brennbare und nichtbrennbare untergliedert werden.
In der Industrie sind brennbare Lösemittel kaum noch im Einsatz. Die nichtbrennbaren chlorierten Kohlenwasserstoffe (Chlor-Kohlen-Wasserstoff-Verbindungen) besitzen für das Entfetten von Metallen eine besondere Bedeutung. Wegen ihrer universellen Einsatzmöglichkeit kommen hauptsächlich Trichlorethylen (Tri) und Tetrachlorethylen - Handelsname Perchlorethylen (Per) - zur Anwendung (siehe Tabelle 5.3).
Tri- und Perchlorethylen besitzen ein hohes Lösevermögen für Öle, Fette, Wachse und eine Vielzahl organischer Verbindungen. Durch Destillation lassen sich die Schmutzstoffe fast vollständig abtrennen und die Lösemittel zurückgewinnen.
Beim Arbeiten mit diesen Lösemitteln sind einige Besonderheiten zu beachten.

- Die Lagerung hat in lichtundurchlässigen Gefäßen - möglichst aus Cr/Ni-Stahl - zu erfolgen, um eine Zersetzung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu verhindern.
- Trichlorethylen ist zum Entfetten von Aluminium und seinen Legierungen ohne besondere Stabilisatoren nicht zu verwenden. Feiner Aluminiumstaub, z. B. von der spanenden Umformung, beschleunigt den Zerfall von Trichlor-

Tabelle 5.3. Technische Daten für organische Lösemittel

			Trichlor-ethylen	Perchlor-ethylen
Formel			$CCl_2=CHCl$	$CCl_2=CCl_2$
Masse, molar	M_m	g/mol	131,40	165,85
Dichte (20 °C)	ϱ	g/cm^3	1,461	1,623
Viskosität, dyn. (20 °C)	η	Pa · s	$0{,}58 \cdot 10^{-3}$	$0{,}88 \cdot 10^{-3}$
Verdunstungszahl		(Äther = 1)	3,0	9,5
Wärmekapazität, spez. (20 °C)	c	kJ/(K·kg)	0,93	0,91
Siedepunkt (101,3 kPa)		°C	86,7	121,1
Zersetzungsbeginn		°C	120	150
Verdampfungswärme		kJ/kg	242	210
Max. Arbeitsplatzkonzentration	MAK_D	mg/m^3	250	300
(Dauerkonzentration)		$ppm=cm^3/m^3$	46,5	43,8

ethylen. Es bilden sich Chlorwasserstoff (HCl) und Phosgen ($COCl_2$), das beim Einatmen zu schweren gesundheitlichen Schäden führen kann. Leichtmetalle sollten deshalb nur mit Perchlorethylen entfettet werden.

- Stahlteile, die in Lösemitteln entfettet wurden, neigen sehr leicht zur Korrosion.
- Bei Temperaturen von 30 bis 40 °C über dem Siedepunkt kann insbesondere beim Einwirken von Dämpfen auf heißen Metallflächen eine Zersetzung unter Bildung von Phosgen eintreten.
- Bereits Spuren von Säure bewirken eine beschleunigte Zersetzung der Lösemittel. Deshalb sind die Lösemittel periodisch auf ihren Säuregehalt zu kontrollieren.
- Die Lösemittel können etwa bis zu 30 Vol.-% Öl aufnehmen, bevor sie durch Destillation regeneriert werden müssen. Mit steigendem Ölanteil verschieben sich die Siedepunkte nach höheren Temperaturen.

Um der Zersetzung von Tri- und Perchlorethylen entgegenzuwirken, werden die Lösemittel mit schwach alkalisch reagierenden Substanzen stabilisiert. Verwendet werden Phenole, Terpene und Amine. Der Stabilisatorgehalt beträgt etwa 0,02 Vol.-%.

Während der Entfettung wird das Lösemittel mit Verunreinigungen angereichert und Stabilisator verbraucht. Es ist deshalb erforderlich:

- das Lösemittel auf den Gehalt an gelösten Stoffen durch Ermittlung der Dichte zu überprüfen.
  Hohe Gehalte an gelösten Stoffen erniedrigen die Dichte.
- den Säuregehalt des Lösemittels mit pH-Papier zu bestimmen. Hierzu werden einige cm^3 Lösemittel entnommen und mit der gleichen Menge Wasser gut durchgeschüttelt. Die vorhandene Säure kann in dem abgetrennten wäßrigen Auszug mit pH-Papier nachgewiesen werden. Bei einwandfreiem Tri- bzw- Perchlorethylen liegt der pH-Wert des wäßrigen Auszugs bei 7,5. Zur quantitativen Bestimmung kann die "Bromthymolblau-Prüfung" für Trichlorethylen nach TGL 6526 und für Perchlorethylen nach TGL 9280 angewendet werden.
- Wird Säure im Lösemittel nachgewiesen, so sind das Lösemittel und die gesamte Anlage zu neutralisieren und zu reinigen. Hierzu wird das Lösemittel mit einer 10%igen Sodalösung versetzt und anschließend eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Wenn erforderlich, ist der Vorgang zu wiederholen. Nach dem Neutralisieren ist das Lösemittel nachzustabilisieren. Als zweckmäßig hat sich z. B. Triäthylamin bei Zugabe von 10 ml/100 l Lösemittel erwiesen.

5.2.1.3. Reinigen und Entfetten mit alkalischen Reinigern

■ Grundlagen

Die Bestandteile und Eigenschaften der abzulösenden Fettschichten beeinflussen entscheidend die Entfettungswirkung und die Wirtschaftlichkeit alkalischer Reiniger. Für das Einschätzen des unterschiedlichen Verhaltens der Fette und Öle beim Entfetten mit alkalischen Reinigern ist die Kenntnis der nachstehenden Parameter und Begriffe erforderlich.

a) Dichte

Die Dichte der Fette und Öle ist von der Zusammensetzung sowie der Temperatur abhängig und beträgt meist 0,8 bis 0,9 g/cm^3. Eine Ausnahme bilden Chlorparaffine mit Dichten > 1.

b) Viskosität, dynamisch

Die dynamische Viskosität, d. h. der Reibungswiderstand, den parallelliegende Schichten einer Flüssigkeit oder eines Gases ihrer gegenseitigen Verschiebung entgegensetzen, ist stark temperaturabhängig. Sie beträgt z. B. für

Wasser	bei 15 °C	0,010 Pa · s,	bei 95 °C	0,003 Pa · s
Ölsäure (Octadecensäure)	bei 20 °C	0,386 Pa · s,	bei 60 °C	0,094 Pa · s.

Die Viskosität beeinflußt wesentlich die Entfettungszeit. Öle mit hoher Viskosität (zähflüssige Öle) können von der metallischen Oberfläche schwerer abgeschwemmt und auch schlechter zerteilt werden als Öle mit niedriger Viskosität (dünnflüssige Öle).

c) Polarität

Die Polarität der Fettschicht ergibt sich aus dem Verhältnis von unpolarem Mineralöl zu den polaren Verbindungen der natürlichen Öle und ihren Zusätzen.

d) Kohäsion

Das Wirken von Anziehungskräften zwischen Atomen oder Molekülen von Feststoffen, Flüssigkeiten oder Gasen.

e) Adhäsion

Das Haften von Molekülen an Grenzflächen infolge intermolekularer Wechselwirkung.

f) Adsorption

Die aufgrund molekularer Kräfte stattfindende Anlagerung von Gasen und gelösten Stoffen (Adsorbat) an Phasengrenzflächen, d. h. an der Oberfläche eines festen Stoffes oder an flüssigen Grenzflächen des Adsorptionsmittels (Adsorbens).

g) Emulsion

Ein kolloiddisperses System, bei dem eine Flüssigkeit (disperser Bestandteil oder innere Phase) innerhalb einer nicht mit ihr mischbaren anderen (Dispersionsmittel oder äußere Phase) vorliegt. Das Bilden und die Beständigkeit von Emulsionen werden von Emulgatoren gefördert. Es sind Stoffe, die eine Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten bewirken, so daß die dispergierten Tröpfchen kleiner werden. Zwischen den Grenzflächen der beiden Flüssigkeiten bildet sich eine völlig zusammenhängende Emulgatorschicht aus. Emulsionen sind um so beständiger, je kleiner und gleichmäßiger die Teilchengröße des dispersen Bestandteiles ist.

Es werden unterschieden:

- Wasser-in-Öl-Emulsionen
  Die grenzflächenaktiven Emulgatormoleküle lassen sich in Öl lösen und besitzen hydrophile (wasseranziehende) Gruppen, z. B. Öl-Emulgator-Gemische zum Verbessern der Zieheigenschaften. Als Emulgatoren werden z. B. Fettalkohole verwendet.

- Öl-in-Wasser-Emulsionen
  Die grenzflächenaktiven Emulgatormoleküle lassen sich in Wasser lösen und besitzen lipophile (ölanziehende) Gruppen, z. B. alkalische Reinigungslösungen mit den darin emulgierten Ölen. Als Emulgatoren werden z. B. Salze höherer Fettsäuren und hochmolekulare Alkohole verwendet.

h) Dispersion

Eine feine Verteilung eines Stoffes in einem anderen. Bei alkalischen Reinigern sind feste Stoffe, wie Metallabrieb, Staub oder Pigmente von Schleif- und Poliermitteln, in die Entfettungslösung dispergiert. Je nach Teilchengröße und Masse setzen sie sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit als Schlamm am Boden des Behälters ab oder schwimmen an der Oberfläche der Entfettungslösung.
Dispergiermittel binden die Feststoffe, halten sie im Schwebezustand und verhindern ihr Wiederabsetzen auf die entfetteten Werkstücke. Als Dispergiermittel werden z. B. Natriumsalze von Polycarbon- oder Alkylnaphthalinsulfonsäuren verwendet.

i) Benetzung

Das Ausbreiten einer Flüssigkeit auf der Oberfläche eines festen Körpers. Netzmittel - grenzflächenaktive Stoffe (Tenside) - vermindern die Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten und führen zu einer besseren Benetzung der Oberfläche.

k) Spreitung

Das Ausbreiten eines unlöslichen oder schwerlöslichen Stoffes auf der Oberfläche von Flüssigkeiten zu einer monomolekularen Schicht (Oberflächenfilm), z. B. Öl auf Wasser (die Adhäsion zwischen Öl und Wasser ist größer als die Kohäsion innerhalb der einzelnen Phasen).

l) Grenzflächenspannung

An den Grenzflächen von zwei Phasen treten - infolge unterschiedlicher intermolekularer Wechselwirkung gegenüber den reinen Phasen - Grenzflächenspannungen auf.
Tenside und Emulgatoren reduzieren die Grenzflächenspannung zwischen miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten sowie zwischen Flüssigkeiten und festen Stoffen. Sie fördern damit in wäßriger Lösung das Emulgieren von Ölen und das Dispergieren von Feststoffen.
Die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen flüssig/gasförmig wird auch als Oberflächenspannung bezeichnet und durch die gegenseitige Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle bewirkt. Innerhalb der Flüssigkeit kompensieren sich die Anziehungskräfte, während an der Flüssigkeitsoberfläche als Resultierende eine nach innen gerichtete Kraft auftritt.

Die Oberflächenspannung beträgt z. B. bei 20 °C gegenüber Luft für

Wasser	$73 \cdot 10^{-3}$ N/m	Glyzerin	$62 \cdot 10^{-3}$ N/m
Petroleum	$27 \cdot 10^{-3}$ N/m	Quecksilber	$491 \cdot 10^{-3}$ N/m

Netzmittel reduzieren die Oberflächenspannung.

m) Tenside

Grenzflächenaktive Stoffe, vorwiegend synthetische, organische Verbindungen, die aufgrund ihres Molekülbaus geeignet sind, Grenzflächenspannungen zu verringern.

■ Entfettungsvorgang

In alkalischen Reinigern verläuft der Entfettungsvorgang zweistufig. In der ersten Stufe nehmen die Werkstücke beim Eintauchen zunächst die Temperatur der Entfettungslösung an. Die Fettschicht wird dadurch verflüssigt der Ölfilm erhält - infolge der unterschiedlichen Dichte von Öl und Wasser - Auftrieb und zieht sich zu Wülsten zusammen. Wird die zwischen den Ölmolekülen wirkende Kohäsion vom Auftrieb überwunden, so lösen sich Öltropfen und steigen nach oben. Das gelöste Öl wird an der Oberfläche der Entfettungslösung separiert, während adhäsiv gebundene Feststoffe in die Lösung dispergieren.

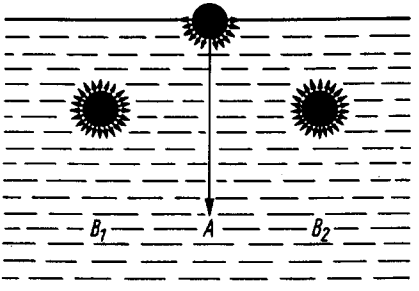


Bild 5.1
Oberflächenspannung
Anziehungskräfte zwischen Flüssigkeitsmolekülen
A an der Oberfläche und
B_1
B_2 im Innern der Flüssigkeit

In der Fettschicht bzw. der Entfettungslösung enthaltene Emulgatoren bewirken gleichzeitig - über eine milchige Trübung der Entfettungslösung - durch Emulgieren ein wolkenförmiges Verteilen eines Anteils des freigesetzten Öls in die Lösung.
Tenside fördern das Emulgieren des Öls und das Dispergieren der Feststoffe im alkalischen Reiniger.
Bei nichtionogenen Tensiden wird der lipophile Molekülteil des Tensids an die emulgierten Öltröpfchen und der hydrophile Molekülteil an das umgebende Wasser gebunden, so daß eine kolloidale Lösung entsteht.

Werden anionenaktive Tenside eingesetzt, so ergibt sich zusätzlich eine negative elektrische Ladung der emulgierten Tröpfchen, die zu einer erhöhten Stabilisierung der Emulsion führt.
In der zweiten Stufe wird die an der Phasengrenze Metall/Reinigungslösung noch adsorptiv gebundene, nur wenige Moleküllagen dicke Ölschicht von den Tensiden des alkalischen Reinigers verdrängt.
Der lipophile Teil des Tensids durchdringt dabei die adsorptiv gebundene molekulare Ölschicht, so daß die vom hydrophilen Molekülteil gebundenen Wassermoleküle - bei gleichzeitiger Verringerung der Grenzflächenspannung die metallische Oberfläche benetzen und die Ölmoleküle verdrängen können.
Auf der benetzten Werkstückoberfläche bleibt eine wäßrige Lösung mit den Grundbestandteilen und Zusätzen des alkalischen Reinigers zurück.
In den nachfolgenden Spülstufen muß sich dieser Film weiter verdünnen lassen und darf beim Antrocknen kein Passivieren der Oberfläche hervorrufen.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Alkalische Reiniger enthalten anorganische Grundbestandteile und Zusätze.

a) Grundbestandteile

Die Grundbestandteile alkalischer Reiniger besitzen folgende charakteristische Eigenschaften:

- Alkalihydroxide, z. B. Natriumhydroxid (NaOH)
  Kaliumhydroxid (KOH)
  wurden bisher insbesondere zur Verseifung von natürlichen Fetten eingesetzt. Sie verlieren durch die erhöhte Verwendung mineralischer Fette an Bedeutung, haften stark an metallischen Oberflächen und lassen sich schwer abspülen.
  Bunt- und Leichtmetalle werden angeätzt.
- Alkalikarbonate, z. B. Natriumkarbonat (Na_2CO_3)
  Kaliumkarbonat (K_2CO_3)
  besitzen gute Emulgierwirkung, lassen sich leichter als Hydroxide abspülen und weisen gegenüber empfindlichen Metallen geringere Ätzwirkung auf.
- Phosphate, z. B. Trinatriumphosphat (Na_3PO_4)
  Pentanatriumtrimetaphosphat ($Na_5P_5O_{10}$)
  besitzen gutes Emulgier- und Suspendiervermögen, können leicht abgespült werden und greifen empfindliche Metalle kaum an. Trinatriumphosphat verringert die Wasserhärte z. B. durch Ausfällen von Kalziumphosphat.
- Silikate, z. B. Natriumsilikat (Na_2SiO_3)
  Natriumdisilikat ($Na_2Si_2O_5$)
  sind gute Reinigungsmittel mit starker Emulgier- und Dispergierwirkung.

Trocknen Silikate auf der metallischen Oberfläche an, so entsteht ein Silikatgel, das nur sehr schwer wieder entfernt werden kann und keine einwandfreie Abscheidung aus sauren Elektrolyten ermöglicht.
Vor dem Glanzvernickeln und Glanzverkupfern sollten deshalb silikatfreie Produkte zum Einsatz kommen.

Borate, z. B. Natriumtetraborat (Borax) ($Na_2B_4O_7$)
verstärken als Zusätze die Reinigungswirkung bei alkaliempfindlichen Metallen, besonders Leichtmetallen.

b) Zusätze

Als Zusätze werden nichtionogene und anionenaktive Tenside sowie organische Komplexbildner eingesetzt.
Die Tenside bestehen stets aus einem lipophilen (ölanziehenden) Rest, z. B. einer Kohlenwasserstoffkette mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen, und einer hydrophilen (wasseranziehenden) Gruppe.
Bei anionenaktiven Tensiden, z. B.

Natriumalkylsulfonat, $\underset{\text{(lipophil)}}{CH_3 - (CH_2)_n} - \underset{\text{(hydrophil)}}{SO_3Na}$

Die Struktur des lipophilen Rests bedingt die verschieden große kapillaraktive Wirkung, Öle zu binden oder sich an Fett- und Ölschichten anzulagern. Die hydrophile Gruppe macht die Verbindung wasserlöslich.

- Nichtionogene Tenside, z. B.

  Alkylpolyglykoläther $R - CH_2O - (CH_2-CH_2-O)_n H$

  Acylpolyglykoläther $R - COO - (CH_2-CH_2-O)_n H$

  Bei den nichtionogenen Tensiden wird zwischen einem lipophilen Kohlenwasserstoffrest (R) und einem langkettigen Molekülteil unterschieden, der die Verbindung wasserlöslich macht. Eine Aufspaltung in Ionen erfolgt nicht.
  Nichtionogene Tenside können für alkalische und saure Lösungen und Elektrolyte eingesetzt werden. Sie vermindern die Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannungen und führen zu erhöhter Emulgier- und Dispergierwirkung mit guter Stabilität. Die Schaumentwicklung ist gegenüber anionenaktiven Tensiden geringer, so daß geeignete nichtionogene Tenside auch für Spritzentfettungslösung eingesetzt werden.
- Bei Zusatz in Entfettungselektrolyten bilden sich an den Elektroden durch nichtionogene Tenside keine Deckschichten aus.

- Anionenaktive Tenside, z. B.

  Alkylsulfate $R - CH_2OSO_3]^- Na^+$

  Alkylsulfonate $R - CH_2SO_3]^- Na^+$

Mersolate 

Alkylbenzolsulfonate 

Anionenaktive Tenside dissoziieren. Das Anion enthält den lipophilen Rest. Die $-SO_3Na$-Gruppe ergibt die Wasserlöslichkeit der Verbindung. Durch Vermindern der Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannungen sowie Verbessern des Emulgier- und Dispergiervermögens führen sie zu erhöhter Reinigungswirkung. Wird die Reinigungslösung bewegt, entsteht starke Schaumbildung.

- Komplexbildner
  Komplexbildner sind anorganische oder organische Verbindungen, die Ionen gelöster Metalle komplex binden können und damit deren katodisches Entladen verhindern.
  Störende Abscheidungen auf den Teilen während des Entfettens werden dadurch vermieden.
  Als Komplexbildner werden z. B. Natriumzyanid, Natriumgluconat, Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure eingesetzt.

■ Verfahren

a) Tauchentfetten

Die zu reinigenden Werkstücke werden als Kleinteile in Siebkörben aus Stahl oder als Gestellteile an Galvanisiergestellen in die Reinigungslösung des Entfettungsapparates gebracht.
Das Bewegen der Lösung durch Umpumpen und der Teile mit mechanischen Einrichtungen erhöht wesentlich die Reinigungswirkung. Zum Vermeiden von Rückbefettungen ist die an der Oberfläche der Reinigungslösung entstehende Öl- und Schmutzschicht kontinuierlich durch eine Flutungseinrichtung abzuschwemmen. In speziellen Entfettungsapparaten oder -automaten werden Kleinteile in perforierten, rotierenden Stahltrommeln wirtschaftlich entfettet.

b) Spritzentfetten

Das Spritzentfetten wird zum alkalischen Reinigen großer Mengen von Gestell- und Kleinteilen in Metallwaschmaschinen mit kontinuierlichem Durchlauf angewendet.
Die Teile werden in Körben (möglichst gleichzeitig Transportkorb) oder auf Gestellen mit der heißen Entfettungslösung abgespritzt. Das mechanische Einwirken des Spritzstrahls mit 0,1 bis 0,3 MPa Überdruck auf das zu entfettende Werkstück, in Verbindung mit dem ständigen Heranführen stets frischer Lösung, erhöht die Entfettungswirkung.
Es kommen alkalische Reiniger mit nichtionogenen Tensiden geringer Schaumentwicklung zum Einsatz.

Zum erfolgreichen, wirtschaftlichen Reinigen und Entfetten metallischer Oberflächen müssen die Grundbestandteile und Zusätze der alkalischen Reiniger auf das Grundmetall, die zu entfernenden Verunreinigungen und die abzulösende Fettschicht abgestimmt sein.

Tabelle 5.4. Alkalischer Reiniger zum Tauch- und Spritzentfetten von Werkstücken aus Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen

Ansatz und Arbeitsbedingungen		
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	20...30 g/l
Trinatriumphosphat	Na_3PO_4	10...20 g/l
Pentanatriumtrimetaphosphat	$Na_5P_3O_{10}$	5...15 g/l
Komplexbildner	Chelaplex III	2... 4 g/l
nichtionogene Tenside		0,1... 0,2 g/l
pH-Wert	10...11	
Temperatur	70...85 °C	bei Spritzentfetten
	80...85 °C	bei Tauchentfetten
Expositionszeit	1... 3 min	für Spritzentfetten
	10...15 min	für Tauchentfetten
- Bewegung	- der Lösung durch Spritzen oder Fluten mit Oberflächenreinigung	
	- der Teile mit mechanischen Einrichtungen	

c) Ansatz der alkalischen Reinigungslösung

Die Reinigungslösung wird im Entfettungsapparat angesetzt. In den zu etwa 2/3 mit angewärmtem Wasser gefüllten Behälter werden zunächst die Grundbestandteile unter ständigem Rühren in kleinen Mengen zugegeben. Ein gutes Durchmischen der Lösung kann auch durch das Einblasen von ölfreier Druckluft erzielt werden.
Dabei sind die für den Ansatz von alkalischen Lösungen erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, und zum Schutz der Augen gegen Verätzung ist eine Schutzbrille zu tragen.
Nach vollständigem Auflösen der Grundbestandteile sind in gleicher Weise bei ständigem Rühren die Zusätze in die Lösung zu geben. Anschließend wird mit Wasser auf das erforderliche Volumen aufgefüllt. Vor Gebrauch ist die Reinigungslösung auf die vorgeschriebene Arbeitstemperatur zu erwärmen.

Tabelle 5.5. Alkalischer Reiniger zum Tauch- und Spritzentfetten von Werkstücken aus Aluminium und Zink

Ansatz und Arbeitsbedingungen		
Natriumsilikat	Na_2SiO_3	30...40 g/l
Trinatriumphosphat	Na_3PO_4	10...20 g/l
Komplexbildner	Chelaplex III	2... 4 g/l
nichtionogene Tenside		0,1... 0,2 g/l
pH-Wert	10...11	
Temperatur	70...85 °C	bei Spritzentfetten
	80...100 °C	bei Tauchentfetten
Expositionszeit	3... 5 min	für Spritzentfetten
	15...30 min	für Tauchentfetten
Bewegung	- der Lösung durch Spritzen oder Fluten mit Oberflächenreinigung	
	- der Teile mit mechanischen Einrichtungen	

5.2.1.4. Elektrolytisches Entfetten

Nach dem Entfetten in alkalischen Reinigern werden die zu galvanisierenden Werkstücke durch das elektrolytische Entfetten feinentfettet. Geringe Fett- und Ölreste, die von dem alkalischen Reiniger noch nicht abgelöst oder beim Herausnehmen der Teile aus der Entfettungslösung durch Rückbefetten wieder angelagert wurden, werden damit entfernt. Nach dem elektrolytischen Entfetten muß eine fettfreie Oberfläche als Voraussetzung für das einwandfreie Abscheiden galvanischer Schichten vorliegen.

Bei dem elektrolytischen Entfetten wird die chemische Wirkung der Entfettungslösung durch die an den Elektroden eintretende Gasentwicklung mit ihrer absprengenden, mechanischen Wirkung unterstützt. Nach der Schaltung der Werkstücke wird unterschieden zwischen

- katodischem Entfetten
  die Werkstücke sind mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden;
- anodischem Entfetten
  an den Werkstücken liegt der Pluspol der Spannungsquelle;
- Entfetten mit katodisch/anodischer Polwechselschaltung
  die Werkstücke werden durch eine Polwechseleinrichtung periodisch mit dem Minus- oder Pluspol der Spannungsquelle verbunden.

Die Schaltung der zu entfettenden Teile, die Entfettungszeit sowie der Zyklus bei der Polwechselschaltung werden von dem Werkstoff, dem Verschmutzungsgrad und dem Verwendungszweck der Teile, aber auch von dem nachfolgenden Galvanisierverfahren beeinflußt.
Kurze Entfettungszeiten bei hohen Stromdichten bieten gegenüber längeren Entfettungszeiten mit geringerer Stromdichte den Vorteil, daß auch an schlecht zugänglichen Stellen bessere Wirkung erzielt wird.
Die Entfettungswirkung wird bei gegebenem Ansatz durch ein Erhöhen der Stromdichte und der Temperatur verstärkt.

■ Katodisches Entfetten

Das katodische Entfetten besitzt folgende Vorteile:

- Das Volumen der Wasserstoffentwicklung ist doppelt so groß wie das gebildete Sauerstoffvolumen bei anodischer Schaltung.
- Der zu entfettende Werkstoff wird nicht angegriffen.
- Es bilden sich keine Anlauffarben und Flecken durch Oxydationsprodukte.
- Metalloxide werden reduziert und passive Oberflächen aktiviert.

Dagegen wirkt sich die Diffusion von Wasserstoff nachteilig auf die Werkstoffeigenschaften von Stahlteilen aus und ist teilweise die Ursache von Blasenbildung unter der anschließend abgeschiedenen metallischen Schicht.
Das katodische Entfetten wird besonders zum Entfetten von Teilen aus Kupfer und Kupferlegierungen in zyanidischen oder in zyanidfreien Elektrolyten angewendet. Die Teile aus Kupfer und Kupferlegierungen sind dabei möglichst unter Strom einzuhängen.

■ Anodisches Entfetten

Das anodische Entfetten von Stahlteilen führt - trotz der geringeren Gasentwicklung (Sauerstoff) - bei Entfettungszeiten von 60 bis 90 s zu guten Ergebnissen. Werden Teile aus Nichteisenmetallen anodisch entfettet, so wird die Oberfläche angegriffen,und es erfolgt eine Glanzminderung. Kann diese geminderte Oberflächenqualität im Hinblick auf die anschließend abzuscheidenden metallischen Schichten hingenommen werden, so wirkt sie sich auf deren Haftfestigkeit vorteilhaft aus.

■ Katodisches/anodisches Entfetten

Bei dem katodischen/anodischen Entfetten wird zunächst bei katodischer Schaltung der Werkstücke (60 bis 120 s) die Wasserstoffentwicklung genutzt. Anschließend erfolgt bei anodischer Schaltung (30 s) das Oxydieren des angelagerten Wasserstoffs. Treten Verfärbungen der Oberfläche ein, so können diese durch eine anschließende kurze katodische Schaltung (15 s) wieder entfernt werden. Es kann auch eine mehrfache, periodische katodische/anodische Folge zweckmäßig sein.

Stahlteile können mit Polwechselschaltung - 60 s katodisch, 30 s anodisch - in zyanidfreien Elektrolyten sehr intensiv entfettet werden. Das katodische/anodische Entfetten kann dabei im gleichen Behälter mit Polwechsel oder auch in getrennten Behältern erfolgen.
Teile aus Kupfer und Kupferlegierungen werden in zyanidfreien Elektrolyten meist 60 bis 90 s katodisch und 10 bis 30 s anodisch entfettet. Bei dem anodischen Entfetten geht Metall in Lösung, das sich bei dem katodischen Entfetten im gleichen Elektrolyt wieder auf den Werkstücken abscheidet und Ursache für das schlechte Haften nachfolgender metallischer Schichten sein kann. Das katodische/anodische Entfetten ist deshalb bei Buntmetallen in zwei getrennten Behältern durchzuführen.

■ Bestandteile der Entfettungselektrolyte

Die Grundbestandteile und Zusätze der Entfettungselektrolyte entsprechen im wesentlichen denen alkalischer Reiniger. Die Zusammensetzung der Elektrolyte ist auf eine gute Leitfähigkeit ausgerichtet.
Elektrolyte zum Entfetten von Werkstücken aus Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen enthalten als Grundbestandteile Alkalihydroxide und -karbonate, teilweise in Verbindung mit Trinatriumphosphat oder Polyphosphaten.

Die Zusätze für zyanidfreie Elektrolyte bestehen meist aus speziellen organischen Komplexbildnern und wenig schäumenden nichtionogenen Tensiden.

Bei zyanidischen Elektrolyten wirkt Natriumzyanid als Komplexbildner.

■ Ansatz des Entfettungselektrolyts

Der Entfettungselektrolyt wird in einem zu 2/3 mit kaltem Leitungswasser gefüllten Auflösebehälter aus Stahl oder im Entfettungsapparat angesetzt.

Bei ständigem Rühren sind zunächst durch Zugabe in kleinen Mengen die Grundbestandteile aufzulösen. Für das Durchmischen kann auch ölfreie Druckluft eingeblasen werden.
Der stark alkalische Entfettungselektrolyt fordert entsprechende Vorsichtsmaßnahmen. Um die Augen vor Verätzungen zu schützen, ist eine Schutzbrille zu tragen. Beim Ansatz soll die Elektrolyttemperatur 50 °C möglichst nicht übersteigen. Anschließend werden die Zusätze zugegeben. Vor der Zugabe von Zyaniden ist die Druckluft abzustellen und die Absaugung in Betrieb zu nehmen. Mit Leitungswasser wird auf das erforderliche Volumen aufgefüllt. Nach nochmaligem gründlichem Rühren und Erwärmen auf Arbeitstemperatur kann der Elektrolyt in Betrieb genommen werden. Eine einfache Sofortkontrolle des richtigen Ansatzes ist durch Messen der Dichte möglich. Bei größerem Elektrolytvolumen ist jedoch eine analytische Prüfung des Ansatzes auf der Grundlage von Analysenanleitungen vorzuziehen.

Tabelle 5.6. Zyanidfreier Entfettungselektrolyt zum Feinentfetten von Werkstücken aus Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen

Ansatz und Arbeitsbedingungen		
Natriumhydroxid	NaOH	60...80 g/l
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	40...60 g/l
Komplexbildner	Chelaplex III	10...20 g/l
pH-Wert	13...14	
Arbeitstemperatur	20...90 °C	
Stromdichtebereich	5...15 A/dm^2	
Spannung	6...10 V	
Schaltung der Werkstücke aus Stahl	katodisch/anodisch oder anodisch	
Kupfer und Kupferlegierungen	katodisch	
Expositionszeit	1...3 min	
Bewegung	des Elektrolyts durch Fluten mit Oberflächenreinigung	
Elektroden	Stahlelektroden nach TGL 10265 (möglichst vernickelt)	
Oberflächenverhältnis Katode : Anode	1 : 1	

■ Cuprodekapieren

Das Cuprodekapieren ist eine elektrolytische Entfettung mit katodischer Schaltung der Werkstücke, bei der gleichzeitig ein dünner Kupferüberzug auf der entfetteten Oberfläche abgeschieden wird.
Das Verfahren wird - nach dem Entfetten in organischen Lösemitteln oder alkalischen Reinigern - besonders noch zum Feinentfetten gelöteter Kupfer- und Messingteile sowie der Weichmetalle Zink, Zinn und Blei eingesetzt. Es läßt sich nicht für Gußteile oder gehärtete Werkstücke anwenden.

Die dünne Kupferschicht - etwa 0,5 µm dick - kann nur als optische Kontrolle der erfolgten Entfettung gewertet werden und ist nicht als Vorverkupferung anzusehen. Die Expositionszeit darf 2 min nicht übersteigen. Die Kupferschicht wird durch den gleichzeitig abgeschiedenen Wasserstoff sonst zu spröde und beeinträchtigt damit die erforderliche Haftfestigkeit für nachfolgend abzuscheidende Schichten.

Tabelle 5.7. Zyanidischer Entfettungselektrolyt zum Feinentfetten von Werkstücken aus Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen

Ansatz und Arbeitsbedingungen		
Natriumhydroxid	NaOH	60...70 g/l
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	20...30 g/l
Natriumzyanid	NaCN	10...15 g/l
pH-Wert	14	
Arbeitstemperatur	20...50 °C	
Stromdichtebereich	5...10 A/dm^2	
Spannung	6... 8 V	
Schaltung der Werkstücke		
aus Stahl	katodisch/anodisch	
Kupfer und Kupferlegierungen	katodisch	
Expositionszeit	1...3 min	
Bewegung	des Elektrolyts durch Fluten mit Oberflächenreinigung	
Elektroden	Stahlelektroden nach TGL 10265 (möglichst vernickelt)	
Oberflächenverhältnis		
Katode : Anode	1 : 1	

Bei richtig eingestelltem Elektrolyt darf die Kupferabscheidung frühestens 40 s nach dem Beginn der Entfettung einsetzen. Über die Natriumzyanidkonzentration wird der Beginn der Kupferabscheidung beeinflußt. Die Entfettungswirkung des Elektrolyts kann durch Erhöhen der Zyanidkonzentration und der Temperatur (bis auf 60 °C) gesteigert werden.
Elektrolyte für das Cuprodekapieren erfordern eine analytische Kontrolle des Gehalts von Kupfer, Natriumzyanid und Natriumhydroxid, so daß sie nur eingesetzt werden sollten, wenn ihre ständige analytische Überwachung möglich ist.

5.2.1.5. Reinigen und Entfetten mit Ultraschall

Für das Reinigen und Entfetten von Werkstücken und Baugruppen der Feinwerktechnik, der optischen und elektrotechnischen Industrie mit komplizierten Formen und geforderten hohen Reinigungsgraden wird Ultraschall angewandt.

Tabelle 5.8. Elektrolyte zum Cuprodekapieren

Ansätze und Arbeitsbedingungen			
Natriumkupferzyanid	15 g/l	Kupferzyanid	2 g/l
Natriumhydroxid	40 g/l	Natriumhydroxid	15 g/l
Natriumkarbonat	40 g/l	Natriumkarbonat	15 g/l
Natriumzyanid	4 g/l	Natriumzyanid	15 g/l
Arbeitstemperatur	15...60 °C	Arbeitstemperatur	20 °C
Stromdichte	4... 6 A/dm^2	Stromdichte	3 A/dm^2
Spannung	4... 6 V	Spannung	6...8 V
Schaltung der Werkstücke	katodisch		
Expositionszeit	1...2 min		
Bewegung	des Elektrolyts durch Fluten mit Oberflächenreinigung		
Anoden	Stahlelektroden nach TGL 10265 (möglichst vernickelt)		
Oberflächenverhältnis Katode : Anode	1 : 1		

Hierzu erzeugen mit Transistoren oder Thyristoren bestückte Generatoren hochfrequente Ströme von 20 bis 50 kHz - vorzugsweise 22 kHz -, die mit Ultraschall-Schwingern in mechanische Schwingungen der gleichen Frequenz umgewandelt werden. Die Ultraschall-Schwinger sind auf das piezoelektrische oder magnetostriktive Verhalten von Stoffen aufgebaut.
Bei den piezoelektrischen Schwingern wird das Ausdehnen und Zusammenziehen definierter Bariumtitanat- oder Quarzkristalle in einem hochfrequenten Wechselfeld ausgenutzt, die Reinigungsflüssigkeit in Schwingungen zu versetzen.
In magnetostriktiven Schwingern ist die Längenänderung eines Spulenkerns aus Nickel, in einer mit Gleichstrom vormagnetisierten und mit hochfrequentem Wechselstrom überlagerten Spule, die Grundlage für das Erzeugen von Ultraschallschwingungen in der Reinigungsflüssigkeit.
In der beschallten Flüssigkeit tritt infolge Geschwindigkeitsänderung Kavitation auf. Durch die Beschleunigung der Flüssigkeit bilden sich Dampfbläschen, die bei der nachfolgenden Verzögerung wieder kondensieren. Diese lokalen, plötzlichen Volumenänderungen bewirken hohe Zug- und Druckkräfte, die zum Abreißen der Schmutzpartikeln von der Oberfläche der festen Werk-

stoffe und zum Herauslösen der Verschmutzungen auch aus feinsten Vertiefungen und Bohrungen führen.
Das Verfahren ist im wesentlichen abhängig von den eingesetzten Schwingern, der Leistungsdichte und der verwendeten Reinigungsflüssigkeit.
Im allgemeinen finden piezoelektrische Schwinger mit einem elektroakustischen Wirkungsgrad von über 90% Anwendung.
Magnetostriktive Schwinger mit Wirkungsgraden von etwa 65% sind gegenüber rauhen Betriebsbedingungen robuster.
Die Leistungsdichte, d. h., die HF-Leistung bezogen auf das beschallte Flüssigkeitsvolumen, beträgt etwa 5 bis 10 W/l.
Die Reinigungsflüssigkeit - organisches Lösemittel oder spezieller alkalischer Reiniger - ist mit der Zusammensetzung und Arbeitstemperatur auf die abzulösenden Verschmutzungen und die Gesamttechnologie abzustimmen.

In Ultraschallanlagen werden organische Lösemittel etwas unterhalb des Siedepunktes und alkalische Reiniger bei etwa 50 bis 70 °C betrieben.

Ist das Ultraschallreinigen Bestandteil einer Technologie zum Erzeugen von funktionsbedingten, metallischen Schichten, so werden vorteilhaft alkalische Reiniger eingesetzt und folgende Technologie angewendet:

- Reinigen in alkalischen Reinigern;
- Ultraschallreinigen,
  Vorweichen 2/3 bis 3/4 der Gesamtzeit,
  Beschallen 1/4 bis 1/3 der Gesamtzeit;
- elektrolytisch Entfetten usw.

Die Zeit des Beschallens ist soweit wie möglich zu reduzieren, um die an den Schwingern bzw. an den schallabstrahlenden Flächen entstehende Erosion (Abtragung) durch Kavitation zu verringern.

5.2.1.6. Handentfetten

Sperrige Teile, die in den vorhandenen Entfettungsanlagen nicht zu bearbeiten sind,und hochglänzend polierte Werkstücke - z. B. Druckzylinder vor dem Verkupfern und Verchromen -,bei denen ein Anätzen zu vermeiden ist, werden noch manuell entfettet. Die verwendeten Entfettungspulver bestehen aus Alkalimetallsalzen mit Zusätzen von Emulgatoren und Netzmitteln.
Das Entfettungspulver wird mit Wasser zu einem Brei angerührt. Das Entfetten der Teile erfolgt durch Auftragen bzw. Abbürsten mit dem Entfettungsbrei.
Anschließend werden die Teile mit Wasser abgebraust und die Entfettungsmittelreste mit Bürste und Schwamm entfernt.
Nach nochmaligem Spülen sind die Teile zu dekapieren, um fehlerhafte Metallabscheidungen zu vermeiden.

5.2.2. Beizen

Durch das Beizen sollen auf der metallischen Oberfläche vorhandene Schichten und Filme aus Oxiden und anderen anorganischen Metallverbindungen entfernt werden. Mit verdünnten anorganischen Säuren, wäßrigen Alkalien oder auch alkalischen Salzschmelzen wird damit chemisch oder elektrochemisch eine oxidfreie, metallisch reine Oberfläche als Voraussetzung für das einwandfreie Haften galvanischer Schichten geschaffen.
Ein gleichmäßiger Angriff der Beizlösungen und -elektrolyte wird nur auf einer vollkommen fettfreien Metalloberfläche erzielt. Vor dem Beizen ist deshalb grundsätzlich zu entfetten.

5.2.2.1. Beizen von Stahl in Säuren

Zum Beizen von Teilen aus Stahl werden vorwiegend Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, für spezielle Anwendung aber auch Salpetersäure, Flußsäure oder Säuregemische verwendet. Bei diesem Vorgang ergeben sich aus Eisenoxid und Säure lösliche Verbindungen.
Beim Arbeiten mit Säuren sind die bestehenden Arbeitsschutzanordnungen streng zu beachten!
Konzentrierte Schwefelsäure ist hygroskopisch und führt bei der Zugabe von Wasser oder anderen Säuren zu einer starken örtlichen Überhitzung der Lösung.
Bei dem Ansatz von Beizsäuren muß deshalb die Schwefelsäure grundsätzlich nur in dünnem Strahl bei ständigem Rühren dem Wasser oder dem Säuregemisch zuletzt zugegeben werden. Nicht umgekehrt, sonst verspritzt die Säure!
Durch Zusatz einer Sparbeize wird der chemische Angriff der Beizsäure auf das Grundmetall und die Wasserstoffdiffusion reduziert.
Diese Beizinhibitoren bestehen aus grenzflächenaktiven organischen stickstoff-, schwefel- oder sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Pyridin, Thioharnstoff, Mercaptane, Aldehyde oder Ketone, die am metallisch reinen Eisen adsorbiert keinen weiteren Angriff der Beizsäure zulassen. Sparbeizen verringern bereits mit einem Zusatz von 0,05 bis 0,1% zum Säurevolumen die Eisenanreicherung der Beize, erhöhen ihre Standzeit und reduzieren erheblich den Verbrauch an Beizsäure. Da sie analytisch nicht überwacht werden können, erfolgt ihr Zusatz nach empirisch ermittelten Richtwerten.
Beim Beizen ist der Einsatz von Netzmitteln vorteilhaft. Nichtionogene Tenside senken die Oberflächen- und Grenzflächenspannung, ergeben eine gute Benetzung der Oberflächen mit Beizsäure und fördern das Aufsteigen der Gasblasen des Wasserstoffs. Das Absetzen des Beizschlamms auf den gebeizten Teilen wird reduziert,und durch das gute Ablaufen der Beizsäure werden die Ausschleppverluste verringert.

Tabelle 5.9. Schwefelsäure-Beizlösungen

Ansätze und Arbeitsbedingungen

Konzentration der Beizlösung		10% in Masse-%	10% in Vol.-%	15% in Masse-%	15% in Vol.-%	20% in Masse-%	20% in Vol.-%
Schwefelsäure (ϱ_{20} = 1,84 g/cm^3)	ml/l	60	104	95	156	130	208
Wasser	ml/l	960	930	935	885	905	840
Dichte ϱ_{20}	g/cm^3	1,066	1,111	1,102	1,167	1,139	1,223

(Volumenkontraktion wurde berücksichtigt)

Temperatur 20...60 °C

Beizzeit 5...60 min

In Sparbeizen bzw. in netzmittelhaltigen Beizen gereinigte Teile sind anschließend gründlich zu spülen, um Verschleppungen zu verhindern, die zu fehlerhaften Abscheidungen führen können. Beim Beizen verlaufen die Reaktionen zwischen der Beizsäure und der Oxid- bzw. Zunderschicht sowie dem Metall mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten nebeneinander. Es werden nachstehend nur die von der Beizsäure abhängigen, charakteristischen Reaktionen aufgezeigt.

■ Beizen in Schwefelsäure

Bei dem Beizen dringt die Schwefelsäure durch die Risse und Poren der Zunder- bzw. Oxidschicht und greift darunter mit gleichzeitiger Wasserstoffbildung das Grundmetall an. Durch die starke Wasserstoffentwicklung wird die Zunder- und Oxidschicht partiell abgesprengt, bis eine metallisch reine Oberfläche vorliegt. Die Beizrückstände sind gegenüber der Salzsäurebeize etwa doppelt so groß. Als Beizsäure wird allgemein Kontaktschwefelsäure 96 TGL 3879 verwendet, Schwefelsäuregehalt H_2SO_4 mindestens 96%, Dichte bei 20 °C = 1,836 g/cm^3. Die Lagerung erfolgt in eisernen Kesselwagen, Rollreifenfässern, roh nach TGL 8254 oder Glasballons nach TGL 9915.

Eine Verkürzung der Beizzeit wird erzielt durch

- Erhöhen der Beiztemperatur bis 60 °C,
- Erhöhen der Säurekonzentration bis 20 Vol.-%,
- Bewegen der zu beizenden Teile,
- Bewegen der Beizlösung,
- Einblasen von ölfreier Druckluft.

Die Beizwirkung kann durch eine Steigerung der Temperatur besser verstärkt werden als durch das Erhöhen der Säurekonzentration.
Beim Beizen bildet sich Eisensulfat $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, und die Säurekonzentration nimmt stetig ab. Die Beizlösung kann bei abnehmender Konzentration durch Erhöhen der Temperatur auf max. 60 °C und durch Nachschärfen bis zu Eisengehalten von etwa 80 g/l $\hat{=}$ 400 g/l $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ genutzt werden.

Das Beizen in Schwefelsäure ist wegen dem niedrigen Preis, der Geruchlosigkeit der Säure und dem geringen Verbrauch vorteilhaft. Nachteilig wirken sich dagegen der starke Angriff auf das Grundmetall, die hohe Wasserstoffdiffusion und die dadurch bedingte Beizsprödigkeit sowie der zur Beheizung erforderliche Energieverbrauch aus.
Infolge der geringen Löslichkeit des Eisensulfats in der Beize nimmt die Beizgeschwindigkeit schnell ab. Auf den Werkstücken abgesetzter Beizschlamm läßt sich teilweise nur schwer entfernen.

■ Beizen in Salzsäure

Bei dem Beizen mit Salzsäure wird die Zunder- und Oxidschicht vorwiegend von der Oberfläche her chemisch gelöst. Die Salzsäurebeize wird besonders

Tabelle 5.10. Salzsäure-Beizlösungen

Ansätze und Arbeitsbedingungen

Konzentration der Beizlösung		10% in Masse-%	10% in Vol.-%	15% in Masse-%	15% in Vol.-%	20% in Masse-%	20% in Vol.-%
Salzsäure (ϱ_{20} = 1,15 g/cm^3)	ml/l	300	330	465	500	635	665
Wasser	ml/l	700	670	535	500	365	335
Dichte ϱ_{20}	g/cm^3	1,047	1,052	1,072	1,077	1,098	1,102

(Konzentration HCl : H_2O = 1 : 1 = 15 Vol.-% Beizlösung)

Temperatur 20...35 °C

Beizzeit 5...60 min

zum Erzielen einer hellgebeizten Oberfläche eingesetzt. Als Beizsäure wird Salzsäure, techn. B-TGL 6842, verwendet; Chlorwasserstoffgehalt HCl mindestens 30%, Dichte bei 20 °C = 1,149 g/cm^3.
Lagerung in Steinzeugtöpfen, gummierten Lagerkesseln oder in säurefest ausgekleideten, gemauerten Lagerbehältern mit Entlüftungsrohr.
Kleinere Mengen können in Glas- oder Plastbehältern (z. B. PE, PVC) gelagert werden (Schutz gegen direkte Sonneneinstrahlung, Lagertemperatur < 25 °C).

Eine Verkürzung der Beizzeit kann erreicht werden durch

- Erhöhen der Säurekonzentration bis 20 Vol.-%,
- Erhöhen der Beiztemperatur bis 35 °C,
- Bewegen der zu beizenden Teile,
- Bewegen der Beizlösung.

Die Beizwirkung kann durch Erhöhen der Säurekonzentration besser verstärkt werden als durch eine Steigerung der Temperatur. Deshalb wird in Salzsäure meist mit erhöhten Konzentrationen bei Raumtemperatur gebeizt und dabei Energie eingespart.
Beim Arbeiten bildet sich das in der Beize praktisch unbegrenzt lösliche Eisen(II)-chlorid ($FeCl_2$), das in geringen Mengen den Beizvorgang beschleunigt. Bei höherer Eisenchloridanreicherung kann durch Nachschärfen mit konzentrierter Salzsäure bzw. Temperaturerhöhung auf max. 35 °C die Beizlösung bis zu Eisengehalten von etwa 120 g/l ≙ 420 g/l $FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$ Verwendung finden.
Die Vorteile des Beizens in Salzsäure sind die hohe Beizgeschwindigkeit, die hellgebeizte Oberfläche, eine reduzierte Beizsprödigkeit infolge geringerer Wasserstoffentwicklung und die Energieeinsparung. Dagegen wirken sich der höhere Preis sowie der höhere Säureverbrauch, die Flüchtigkeit der Salzsäure und ihre Korrosionswirkung auf die Ausrüstungen nachteilig aus.

■ Beizen in Salpetersäure

Salpetersäure wird nur in Sonderfällen zum "Weißbeizen" verwendet. Zum Erzielen sehr sauberer, heller und glänzender Oberflächen werden dabei die in Salzsäure oder Schwefelsäure vorgebeizten Werkstücke kurzzeitig in konzentrierte Salpetersäure mit Raumtemperatur getaucht.
Es wird Salpetersäure, techn. SS62 TGL 13639 verwendet, Salpetersäuregehalt HNO_3 62%, Dichte bei 20 °C = 1,377 g/cm^3.
Die Lagerung erfolgt in Behältern aus Steinzeug, Cr/Ni-Stahl oder Glas.

Das Beizen mit Salpetersäure wird in Gelbbrennanlagen durchgeführt. Die dabei entstehenden nitrosen Gase müssen abgesaugt und in den zugehörigen Absorptionseinrichtungen entgiftet werden.

In Salpetersäure gebeizte Teile sind anschließend gründlich zu spülen und vor dem Galvanisieren möglichst in schwachen alkalischen Lösungen zu neutralisieren, um durch Verschleppungen fehlerhafte Abscheidungen zu vermeiden.
Beim Beizen in Salpetersäure ist die TGL 37440 streng einzuhalten!

■ Beizen in Phosphorsäure

Phosphorsäure wird zum Beizen und Passivieren von unlegierten und niedriglegierten Stählen vor dem Auftragen organischer Schichten (Farben, Lacke, Plaste) eingesetzt.
Die Phosphorsäure bildet in Beizlösungen mit höherer Konzentration vorwiegend die löslichen primären Phosphate. Die aufgelösten Korrosionsprodukte werden als Eisenphosphate in Lösung gehalten, und der Schlammanteil ist relativ gering. Die gebundenen Phosphate lassen sich durch Regenerieren zurückgewinnen. Nach dem Beizen werden die Teile sofort ohne Zwischenspülen passiviert.
Beim Passivieren wird mit sehr geringen Phosphorsäurekonzentrationen gearbeitet. Das Gleichgewicht verschiebt sich damit zur Bildung tertiärer Phosphate, so daß in der auf den Oberflächen entstehenden Phosphatschicht ein maximaler Anteil an unlöslichen Phosphaten erreicht wird.
Als Beizsäuren werden verwendet:

- Monophosphorsäure, techn. TGL 20870 Bl. 9
  P_2O_5-Gehalt min. 52% H_3PO_4-Gehalt 71,8%, Dichte ϱ_{20} = 1,545 g/cm^3
- Monophosphorsäure, rein TGL 20870 Bl. 9
  P_2O_5-Gehalt min. 55%, H_3PO_4-Gehalt 76%, Dichte ϱ_{20} = 1,590 g/cm^3

Die Lagerung erfolgt in Behältern aus Steinzeug, Cr/Ni-Stahl, PE oder Stahl, gummiert bei Temperaturen oberhalb des Kristallisationspunktes von etwa - 10 °C.
Aus technologischen und ökonomischen Gründen wird vor dem Galvanisieren nicht in phosphorsäurehaltigen Lösungen gebeizt. Ist dies aus besonderen Gründen doch notwendig, so müssen die Phosphate durch Nachbeizen in einer 10vol.-%igen Salz- oder Schwefelsäurelösung bzw. 20vol.-%igen Natriumhydroxidlösung entfernt werden.

5.2.2.2. Beizen von Stahl in sauren Elektrolyten

Bei dem elektrolytischen Beizen von Stahlteilen in sauren Elektrolyten wird die chemische Wirkung der Beizsäure durch die Elektrolyse unterstützt. Wegen der ungleichmäßigen Stromlinienverteilung erfolgt ihr Einsatz besonders für gering profilierte Teile, wie Bleche, Bänder und Drähte.

■ Katodisches Beizen

An dem katodisch geschalteten Beizgut entwickelt sich Wasserstoff und unterstützt das Absprengen des Zunders. Gleichzeitig wird durch die katodische Polarisation die chemische Auflösung des Metalls eingeschränkt, so daß die Beizzeiten wesentlich verkürzt und der Säureverbrauch reduziert werden können. Der erhöhten Wasserstoffentwicklung wird mit dem Verkürzen der Beizzeit sowie durch die Zugabe von Sparbeizzusätzen entgegengewirkt. Die Beizsprödigkeit ist deshalb beim katodischen Beizen kaum höher als beim rein chemischen Beizen.

■ Katodisches/anodisches Beizen

Zum Vermindern der Beizsprödigkeit kann mit Polwechselschaltung gebeizt werden.
Bei der katodischen Schaltung wird die Wasserstoffentwicklung mit ihrer die Zunderschicht absprengenden Wirkung genutzt, während bei der anschließenden anodischen Schaltung der adsorbierte Wasserstoff zum Teil oxydiert wird. Der gleichzeitige Angriff auf das Grundmetall kann durch Verkürzen der anodischen Polarisation, durch erhöhte Polwechselfolge und geringere Konzentration der Elektrolyte eingeschränkt werden.
Die verwendeten sauren Elektrolyte und ihre Arbeitsbedingungen entsprechen grundsätzlich denen für katodisches Beizen.

■ Beizen im Mittelleiterverfahren

Das Beizen im Mittelleiterverfahren wird für die Vorbehandlung von Drähten und Bändern in kontinuierlich arbeitenden Durchzugsanlagen eingesetzt.

Tabelle 5.11. Saure Beizelektrolyte

Ansätze und Arbeitsbedingungen			
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	100...200 ml/l	Salzsäure (techn., ϱ_{20}=1,15 g/cm^3)	200...500 ml/l
Wasser etwa	900...800 ml/l	Wasser etwa	800...500 ml/l
Temperatur	bis 60 °C	Temperatur	bis 35 °C
Stromdichtebereich	5...100 A/dm^2		
Spannung	5... 15 V		
Schaltung der Werkstücke	katodisch		
Bewegung	Elektrolyt- oder Katodenbewegung vorteilhaft		
Beizzeit	0,2...2 min		

Es umfaßt die Prinzipien

- Beizen zwischen zwei Elektroden,
- Beizen mit kontaktloser Stromübertragung.

Beim Beizen zwischen zwei Elektroden wird das Beizgut bei dem Durchzug gegenüber den Katoden anodisch und gegenüber den Anoden katodisch polarisiert.
Der Beizbehälter ist in Abteile mit wechselseitiger Anordnung der Katoden und Anoden unterteilt. Die Drähte oder Bänder unterliegen bei dem Durchzug einem wiederholten Wechsel der Polarität,und die Wasserstoffbeladung wird vermieden.

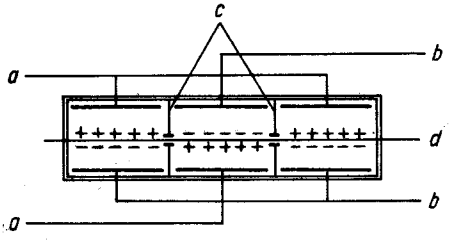


Bild 5.2. Beizen zwischen zwei Elektroden
a) Katode c) Trennwand
b) Anode d) Beizgut

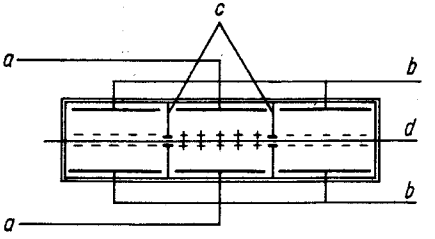


Bild 5.3. Beizen mit kontaktloser Stromübertragung
a) Katode c) Trennwand
b) Anode d) Beizgut

Bei dem Beizen mit kontaktloser Stromübertragung sind die einzelnen Abteile wechselweise nur mit Katoden oder Anoden bestückt. Trennwände zwischen den Abteilen mit Bohrungen für die Durchführung der Drähte verhindern den direkten Stromübergang zwischen den verschieden polarisierten Abteilen. Der Strom fließt fast vollständig über die Drähte.
Bei den Mittelleiterverfahren besteht keine direkte Stromübertragung durch Kontaktberührung mit dem Beizgut, so daß durch lose Kontakte hervorgerufene Brandstellen ausgeschlossen sind. Das Verfahren ist trotz auftretender Stromverluste, infolge von direktem Stromfluß zwischen den Elektroden wirtschaftlich. Zusammensetzung der Elektrolyte siehe "saure Beizelektrolyte", Tabelle 5.11.

■ Beizen mit gleichzeitiger Metallabscheidung

Bei diesem Verfahren scheidet sich während des Beizprozesses auf den metallisch reinen Flächen der katodisch geschalteten Werkstücke ein Metallüberzug ab.
Der Elektrolyt des "BULLARD-DUNN-Verfahrens" besteht z. B. aus einer Schwefelsäurelösung, der Zinn(II)-sulfat zugesetzt wird.

An den gebeizten, metallisch reinen Flächen scheidet sich eine dünne Zinnschicht ab, die das Anätzen des Grundwerkstoffs und das Entstehen von Wasserstoff - infolge der hohen Überspannung des Wasserstoffs am Zinn - verhindert. An den noch nicht entzunderten Stellen der Oberfläche tritt gleichzeitig ein verstärkter Beizangriff mit erhöhter Gasentwicklung auf, und es werden auch Vertiefungen und Hohlräume erfaßt.

Die abgeschiedene Zinnschicht ist nur als temporärer Korrosionsschutz bis zur Weiterbearbeitung anzusehen.

Tabelle 5.12. Elektrolyte für das "BULLARD-DUNN-Verfahren"

Ansätze und Arbeitsbedingungen			
Beizelektrolyt		Entmetallisierelektrolyt	
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	100 ml/l	Natriumkarbonat Na_2CO_3	70 g/l
Zinnsulfat $SnSO_4$	10 g/l	Natriumhydroxid NaOH	50 g/l
Wasser etwa	900 ml/l	Wasser etwa	900 ml/l
Temperatur	60...80 °C	Temperatur	80 °C
Stromdichtebereich	4...10 A/dm^2	Stromdichtebereich	3...5 A/dm^2
Spannung	4... 8 V	Spannung	4...8 V
Schaltung der Werkstücke	katodisch	Schaltung der Werkstücke	anodisch
Expositionszeit	5...30 min	Expositionszeit	2...5 min
Bewegung	Elektrolyt- oder Katodenbewegung vorteilhaft		

Das BULLARD-DUNN-Verfahren wird zum Entzundern von Fahrzeug-, Getriebe-, Werkzeug- und Maschinenteilen eingesetzt.
Vor der weiteren Oberflächenbehandlung ist die Zinnschicht in einem Entmetallisierelektrolyt wieder abzulösen.

5.2.2.3. Beizen von Stahl in wäßrigen, alkalischen Elektrolyten und Salzschmelzen

■ Beizen in wäßrigen alkalischen Elektrolyten

Für das Beizen ohne Anätzen und Verändern der Maßhaltigkeit der Werkstücke werden konzentrierte, wäßrige alkalische Elektrolyte mit Polwechselschaltung eingesetzt. Bei hohen Ablösegeschwindigkeiten, im Vergleich

zum chemischen Beizen, wird das Beizgut aus Stahl nicht angegriffen. Nach dem Dekapieren und Spülen kann sofort galvanisiert werden.

■ Beizen in Salzschmelzen

In Salzschmelzen wird chemisch oder elektrochemisch gebeizt.

Mit chemischen Verfahren werden

- auf Stahlteilen die Zunder- und Rostschichten gelockert,
- Silikate gelöst, z. B. von Gußteilen der anhaftende Formsand entfernt oder von fehlerhaft emaillierten Teilen die Emaille wieder abgelöst,
- organische Überzüge (Farben, Lacke, Plaste) von Grundmetall entfernt.

Elektrochemische Verfahren werden eingesetzt zum

- Beizen hochlegierter oder korrosionsbeständiger Stähle,
- Entfernen des Graphits von Graugußoberflächen, z. B. zum besseren Haften von Lagermetallen, Verzinnen von Maschinenteilen und Haushaltgeräten, Löten von Graugußteilen.

Hauptbestandteil der Salzschmelzen ist Natriumhydroxid.
Bei den chemischen Verfahren werden den oxydierend wirkenden Schmelzen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit Oxydationsmittel zugegeben, z. B. bis 10% Natriumnitrat ($NaNO_3$); den reduzierend wirkenden dagegen Reduktionsmittel, z. B. 3 bis 5% Natriumhydrid (NaH).
Die Temperatur der Schmelze ist von der Zusammensetzung abhängig und beträgt 350 bis 500 °C, die Beizzeit 1 bis 30 min.
In der Schmelze werden die Zunder- und Rostschichten unter Volumenvergrößerung oxydiert oder reduziert. Sie bleiben jedoch noch in schwammiger Form auf der Oberfläche haften.
Nach dem Abtropfen werden anhaftende Salzreste und ein Teil des gelockerten Zunders durch Tauchen in kaltes Wasser abgesprengt. Das vollkommene Entzundern erfolgt in Mineralsäuren. Es wird in 15- bis 20vol.-%iger Schwefel- oder 10- bis 15vol.-%iger Salzsäure vor- und anschließend in 15- bis 20vol.-%iger Salpetersäure, mit oder ohne geringe Zusätze von Flußsäure, nachgebeizt. Die Beizzeiten betragen je nach Dicke der Zunderschicht 5 bis 15 min. Nach dem Spülen in fließendem kaltem Wasser wird heißgespült, damit die gebeizten Teile schneller trocknen.
Bei sehr dicken oder besonders resistenten Zunderschichten muß der gesamte Arbeitsablauf wiederholt werden, bis die gewünschte saubere, helle Oberfläche vorliegt.
Bei den elektrochemischen Verfahren wird mit Spannungen von 4 bis 6 V und Stromdichten bis 10 A/dm^2 gearbeitet.
Die Salzschmelze wirkt als Elektrolyt, der Behälter und das Beizgut bilden die Elektroden.

Tabelle 5.13. Alkalische Beizelektrolyte

Ansätze und Arbeitsbedingungen			
zyanidfrei		zyanidisch	
Natriumhydroxid	250...350 g/l	Natriumzyanid	150...250 g/l
Natriumchlorid	50... 70 g/l	Natriumhydroxid	50... 150 g/l
Kaliumdichromat	4... 6 g/l	Natriumnitrit	10... 20 g/l
		Natriumchlorid	0,4... 1 g/l
Wasser etwa	700...600 ml/l	Wasser etwa	800...600 ml/l
Temperatur	40... 60 °C	Temperatur	40... 50 °C
Stromdichtebereich	5... 30 A/dm^2	Stromdichtebereich	10... 30 A/dm^2
Spannung	4... 8 V	Spannung	8... 12 V
Expositionszeit	0,5... 2 min	Expositionszeit	1... 5 min
Schaltung der Werkstücke	30 s katodisch/ 30 s anodisch		

Tabelle 5.14. Flußsaure Beizlösungen

Ansätze und Arbeitsbedingungen			
Flußsäure HF (techn., ϱ_{20}=1,13 g/cm^3)	100 ml/l	Flußsäure HF (techn., ϱ_{20}=1,13 g/cm^3)	10 ml/l
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	100 ml/l	Salzsäure (techn., ϱ_{20}=1,15 g/cm^3)	25 ml/l
Wasser etwa	800 ml/l	Wasser etwa	965 ml/l
Temperatur	20...40 °C	Temperatur	20...35 °C
Beizzeit	10...90 min	Beizzeit	10...90 min

Auf legierten Stählen werden zunächst während einer anodischen Schaltung des Beizgutes von 5 bis 10 min die Metalloxide oxydiert und anschließend bei 5 bis 10 min katodischer Schaltung - durch das an der Katode entstehende Natrium - reduziert.

Auf der Oberfläche von Gußteilen wird mit einer anodischen Schaltung von 10 bis 15 min der Graphit zu Kohlendioxid oxydiert und die gesamte Werkstückoberfläche mit einem Oxidfilm überzogen. Die Reduktion erfolgt anschließend bei 10 bis 15 min katodischer Schaltung.
Die gelockerten Deckschichten haften auf den Werkstückoberflächen als schwammiger Belag.
Die Nachbehandlung wird wie bei den chemischen Verfahren durchgeführt.
Grauguß und unlegierter Stahl werden in Schwefel- oder Salzsäure-Beizlösungen, hochlegierte Stähle in Salpetersäure-Flußsäure-Gemischen fertiggebeizt.
In der DDR werden zum Beizen in Salzschmelzen die Desalierverfahren angewendet. Bekannt sind als elektrochemische Verfahren auch das Kolene- und Tainton-Verfahren.

5.2.2.4. Beizen von Gußeisen

Einschlüsse von Formsand (Silikate) sowie geschmolzene Metalloxide und Graphit auf der Oberfläche von Gußteilen können mechanisch durch Strahlen mit Stahlkorn, chemisch in Säuregemischen mit Flußsäure oder chemisch bzw. elektrolytisch in Salzschmelzen (s. Abschn. 5.2.2.3.) entfernt werden.

Beim Beizen in Flußsäurelösungen werden die Silikate in lösliche Silikofluoride umgewandelt, die Metalloxide in Fluoride,und der Graphit fällt aus. Flußsäurebeizen arbeiten wirtschaftlich. Der Säureangriff erfolgt zunächst konzentriert auf die Schlacke- und Zunderreste, und erst danach wird das Metall angegriffen.

Es werden verwendet

- Fluorwasserstoffsäure, techn. 1 TGL 12075, Gesamtsäure (berechnet als HF) 81%,
- Fluorwasserstoffsäure, techn. 2 TGL 12075, Gesamtsäure (berechnet als HF) 73%.

Lagerung in Stahlfässern mit Schraubverschluß für 300 kg Füllmenge.
Die Säuregemische enthalten Flußsäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure.

Durch Erhöhen der Beiztemperatur kann die Beizzeit reduziert werden. Die gebeizten Teile sind anschließend in alkalischen Lösungen zu neutralisieren.
Bei dem Umgang mit Flußsäure ist das Bedienpersonal besonders gefährdet, so daß die TGL 37178 eingehalten werden muß.

5.2.2.5. Beizen korrosionsbeständiger Stähle

Die Oxide der Legierungsbestandteile korrosionsbeständiger Stähle besitzen nur eine geringe Löslichkeit. Ausgehend von dem Preis des Werkstoffs und der meist geforderten hohen Qualität der gebeizten Oberfläche ist das Beizen in Salzschmelzen mit kurzen Beizzeiten ohne Angriff des Grundmaterials besonders geeignet (s. Abschn. 5.2.2.3.).
Das Beizen in Säuregemischen wird bei starken Zunderschichten zweistufig durchgeführt. In der ersten Stufe (Vorbeize) wird der Zunder gelockert und erst in der zweiten Stufe (Nachbeize) endgültig entfernt.
Die Zusammensetzung und Arbeitsbedingungen für Beizlösungen korrosionsbeständiger Stähle müssen der zu beizenden Legierung angepaßt werden. Zum Vermeiden von Lochfraßbildung ist der Einsatz von Salzsäure oder Chloriden soweit wie möglich einzuschränken. Flußsäurebeizlösungen entwickeln Fluorwasserstoff und dürfen deshalb nicht höher als 40 °C erwärmt werden. Salpetersäurehaltige Beizlösungen sind wegen der entstehenden nitrosen Gase nur in entsprechenden Anlagen mit Absaug- sowie Absorptionseinrichtungen anzuwenden.

Tabelle 5.15. Beizlösungen für korrosionsbeständige Stähle

Ansätze für Vorbeizlösungen und Arbeitsbedingungen			
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	100 ml/l	Salzsäure (techn., ϱ_{20}=1,15 g/cm^3)	30 ml/l
Flußsäure (techn., ϱ_{20}=1,13 g/cm^3)	100 ml/l	Flußsäure (techn., ϱ_{20}=1,13 g/cm^3)	20 ml/l
Wasser etwa	800 ml/l	Wasser etwa	950 ml/l
Temperatur	15...40 °C	Temperatur	15...40 °C
Beizzeit	15...60 min	Beizzeit	10...90 min
Ansätze für Nachbeizlösungen und Arbeitsbedingungen			
Salpetersäure (techn., ϱ_{20}=1,38 g/cm^3)	120 ml/l	Salzsäure (techn., ϱ_{20}=1,15 g/cm^3)	250 ml/l
Flußsäure (techn., ϱ_{20}=1,13 g/cm^3)	25 ml/l	Flußsäure (techn., ϱ_{20}=1,13 g/cm^3)	50 ml/l
Salzsäure (techn., ϱ_{20}=1,15 g/cm^3)	15 ml/l	Sparbeizzusatz	2,5...5 ml/l
Wasser etwa	840 ml/l	Wasser etwa	700 ml/l
Temperatur	15...40 °C	Temperatur	15...40 °C
Beizzeit	20...40 min	Beizzeit	10...60 min

Die gebeizten Teile können in einer Lösung 50 Vol.-% Salpetersäure, 50 Vol.-% Wasser bei Raumtemperatur in 1 bis 3 h passiviert werden.

Erforderliche Arbeitsschutzmaßnahmen beim Arbeiten mit Salpetersäure siehe TGL 37440, mit Flußsäure siehe TGL 37178.

5.2.2.6. Beizen und Brennen von Kupfer und Kupferlegierungen

Bereits an der Luft, besonders aber nach der Wärmebehandlung bilden sich auf den Oberflächen von Kupfer und Kupferlegierungen braune bis schwarze Oxidschichten aus.
Es ist wirtschaftlich, die stark oxydierten Teile zunächst in einer Schwefelsäurelösung zu beizen. Die Schwefelsäure löst nur die Oxide und greift das Kupfer nicht an, so daß ein Überbeizen nicht möglich ist. Beim Beizen entsteht kein Wasserstoff, und die Gefahr der Wasserstoffsprödigkeit ist ausgeschlossen.
Bei starken Oxidschichten kann über Nacht gebeizt werden oder zum Verkürzen der Beizzeit ein Zusatz von 2 bis 5 l Salpetersäure (ϱ_{20}=1,38 g/cm^3) erfolgen. Diese Beize greift jedoch metallisches Kupfer an, so daß höhere Beiztemperaturen und längere Beizzeiten vermieden werden müssen.

Tabelle 5.16. Schwefelsaure Beizlösung für Kupfer und Kupferlegierungen

Ansätze und Arbeitsbedingungen		
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	100...150 ml/l	
Natriumdichromat ($Na_2Cr_2O_7$)	40 g/l	als Zusatz bei einem Kupfergehalt des zu beizenden Werkstoffs > 85%
Wasser etwa	850 ml/l	
Temperatur	20...60 °C	
Beizzeit	10...40 min	

Kupfer und Kupferlegierungen erhalten in stärker oxydierend wirkenden Brennen mit Salpetersäure bei erhöhtem Angriff des Metalls gleichzeitig ein glänzendes Aussehen.
Als Brennen werden konzentrierte Säuregemische aus Salpetersäure und Schwefelsäure mit Zusätzen von Salzsäure und organischen Verbindungen bezeichnet. Ein Teil der Salpetersäure wird durch den Zusatz organischer Verbindungen bzw. Glanzruß zu salpetriger Säure reduziert, die Kupfer rasch und gleichmäßig löst. Die Schwefelsäure bindet das Wasser und setzt die Salpetersäure aus den sich bildenden Nitraten frei. Zusätze von Salz-

säure oder Chloriden führen zur Bildung von Nitrosylchlorid (NOCl) sowie atomarem Chlor und erhöhen damit die Brennwirkung.
Wegen des höheren Metallabtrages ist es wirtschaftlich, das Brennen in zwei Stufen durchzuführen. In der ersten Stufe, der Vorbrenne, soll nur eine metallisch reine Oberfläche erzielt werden, während in der zweiten Stufe, der Glanzbrenne, die Kupferoberfläche ihr glänzendes Aussehen erhält.
Beim Ansetzen der Brenne ist die Schwefelsäure in dünnem Strahl bei ständigem Rühren in die vorher möglichst abgekühlte Salpetersäure zu gießen. Natriumchlorid oder Salzsäure sowie die organischen Zusätze werden erst nach dem Erkalten des Säuregemisches zugegeben. Etwa 12 Stunden nach dem Ansatz ist die Brenne einsatzbereit.
Der erzielte Farbton der Kupferlegierungen hängt vom Mischungsverhältnis der Glanzbrenne ab. Bei Erhöhung des Schwefelsäureanteils fällt der Farbton rötlicher, bei Verringerung gelblicher aus.

Tabelle 5.17. Brennen für Kupfer und Kupferlegierungen

Ansätze für Vorbrennen und Arbeitsbedingungen			
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	300 ml/l	Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	150 ml/l
Salpetersäure (techn., ϱ_{20}=1,38 g/cm^3)	100 ml/l	Kaliumchromat K_2CrO_4	250 g/l
		Natriumchlorid NaCl	30 g/l
Wasser etwa	600 ml/l	Wasser etwa	600 ml/l
Temperatur	15...25 °C	Temperatur	30...40 °C
Beizzeit	1... 5 min	Beizzeit	10...30 s
Ansätze für Glanzbrennen und Arbeitsbedingungen			
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	500 ml/l	Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	600 ml/l
Salpetersäure (techn., ϱ_{20}=1,38 g/cm^3)	500 ml/l	Salpetersäure (techn., ϱ_{20}=1,38 g/cm^3)	300 ml/l
Natriumchlorid	5...10 g/l	Salzsäure (techn., ϱ_{20}=1,15 g/cm^3)	1,5 ml/l
		Wasser	100 ml/l
Temperatur	15...25 °C	Temperatur	15...25 °C
Beizzeit	0,5... 2 min	Beizzeit	10...30 s

Durch Zusatz von 0,5 l Schwefelsäure (ϱ_{20} = 1,84 g/cm^3) auf 10 l Säuregemisch kann die Brenne nachgeschärft werden, oder die ausgearbeitete Glanzbrenne wird als Vorbrenne weiter genutzt.
Gestellteile werden mit Drähten aus Kupfer oder Aluminium, Kleinteile in Beizkörben aus Plast zunächst in die Vorbrenne getaucht, bis die Oberflächen metallisch rein vorliegen.
Nach dem Glanzbrennen ist zweistufig gründlich in fließendem kaltem Wasser zu spülen. Der Trockenprozeß kann durch ein abschließendes Heißspülen beschleunigt werden. Beim Arbeiten mit Salpetersäure ist die TGL 37440 zu beachten!

5.2.2.7. Beizen von Aluminium und Aluminiumlegierungen

Aluminium besitzt amphoteren Charakter, d. h., es ist in Säuren und Alkalien löslich.
Metallisches Aluminium, Aluminiumoxide und -hydroxide werden von Alkalien gleichgut gelöst, während das Aluminiumoxid gegen Säuren beständig ist. Um einen gleichmäßigen Angriff auf die Aluminiumoberfläche zu erzielen, wird deshalb vorwiegend in Alkalien gebeizt. Das Aluminium und seine Verbindungen werden dabei in Aluminate umgewandelt. Durch das Beizen erhalten die Aluminiumteile eine helle, matte, leicht aufgerauhte Oberfläche. Vor dem Beizen ist in Perchloräthylen oder alkalischen Reinigern zu entfetten, da sonst - wegen unterschiedlicher Verteilung der Fette auf der Oberfläche - kein gleichmäßiger Beizangriff erfolgt.
Grundsätzlich wird in 10- bis 20vol.-%iger Natronlauge bei Temperaturen von 60 bis 90 °C etwa 10 bis 60 s gebeizt. Soll ein besonders gleichmäßiger Materialabtrag erreicht und eine leicht glänzende Oberfläche erzielt werden, so können der Beizlösung 10 bis 20 g/l Natriumfluorid zugesetzt werden. Abwasserbehandlung beachten!
Kesselsteinartige Ablagerungen von Aluminaten auf dem Behälterboden, den Wänden und den Heizeinrichtungen sind durch geringe Zusätze von Gluconaten zu vermeiden. Die Aluminate fallen dann als leicht abschwemmbarer Schlamm an, die Standzeit der Beize wird verlängert, der Beizangriff erfolgt gleichmäßiger, und durch Verringerung der Oberflächenspannung sinken die Ausschleppverluste. Für Bauprofile werden bevorzugt fluoridfreie Beizen eingesetzt, die neben Natriumhydroxid Zusätze von Polyphosphaten, Gluconaten und Tensiden enthalten.
Es wird bei Temperaturen von 50 bis 70 °C etwa 2 bis 10 min gebeizt. Zum Erzielen einer einheitlichen Oberflächenqualität ist es erforderlich, den Gesamtalkaligehalt und die Beiztemperatur einzuhalten.
Höhere Temperaturen oder Alkaligehalte verstärken den Beizangriff, ergeben aber auch rauhere Oberflächen.
Bei dem Beizen überziehen sich kupferhaltige Legierungen mit einem schwarzen Belag, der durch Tauchen in eine Salpetersäurelösung, 50 Vol.-% Sal-

petersäure (techn., ϱ_{20}=1,38 g/cm^3) in 50 Vol.-% Wasser, bei Raumtemperatur in 5 bis 30 s beseitigt werden kann.
Der nach dem Beizen auf siliziumhaltigen Legierungen entstandene grauschwarze Belag wird durch Tauchen in eine Flußsäurelösung, 2,5 Vol.-% Flußsäure (techn., ϱ_{20}=1,13 g/cm^3) in 97,5 Vol.-% Wasser, bei Raumtemperatur in 10 bis 15 s entfernt.
Zum Dekapieren von kupfer- und siliziumhaltigen Legierungen ist ein Gemisch der beiden Säuren mit 50 Vol.-Teilen Wasser zu verwenden.
Nach dem Dekapieren ist gründlich in fließendem kaltem Wasser zu spülen. Das anschließende Heißspülen und Trocknen kann bei einer nachfolgenden elektrolytischen Oxydation entfallen.

5.2.2.8. Beizen von Zink, Zinn und Blei

■ Beizen von Zink

Zink sowie sein Oxid, Hydroxid und Karbonat sind in Säuren und starken Laugen löslich.
Im allgemeinen werden Teile aus Zink in 2- bis 5vol.-%iger Schwefel- oder 5- bis 10vol.-%iger Salzsäurelösung bei Raumtemperatur mit Zeiten < 1 min gebeizt.
Zum Erzeugen eines besonders hellen Farbtons (Weißbrennen) werden Säuregemische aus Schwefel- und Salpetersäure eingesetzt, z. B. Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3) 50 Vol.-%, Salpetersäure techn., ϱ_{20}=1,38 g/cm^3) 50 Vol.-% mit einem Zusatz von Natriumchlorid 20 bis 30 g/l. Bei Temperaturen von 20 bis 25 °C und Beizzeiten bis 5 s ist eine gut aussehende, glänzende Oberfläche auch auf Druckgußteilen zu erzielen.
Infolge des unedlen Charakters von Zink führen bereits geringe Säurerückstände zur Korrosion. Deshalb sind die gebeizten Teile anschließend gründlich in kaltem fließendem Wasser zu spülen.

■ Beizen von Zinn

Teile aus Zinn und Zinnlegierungen werden in 2- bis 5vol.-%iger Salz- oder Salpetersäure bei Raumtemperatur gebeizt. Geringe Oxidfilme lassen sich auch in einer 5%igen Natriumzyanidlösung entfernen.

■ Beizen von Blei

Das Beizen von Teilen aus Blei erfolgt in 50- bis 80vol.-%iger Salpetersäurelösung bei Raumtemperatur. Dünne Oxidschichten können bereits in 5vol.-%iger Salpetersäurelösung oder in einer 5- bis 10%igen Natriumzyanidlösung entfernt werden.
Teilweise hat sich auch das elektrolytische Entfetten mit gleichzeitiger Vorverkupferung - Cuprodekapieren s. Abschnitt 5.2.1.3. - bewährt.

5.2.2.9. Regenerieren von Beizlösungen

Beim Beizen tritt durch die Ausschleppverluste sowie die chemische Umwandlung von Zunder und Eisen, z. B. zu Eisensulfat oder -chlorid, ein Verbrauch an Beizsäure ein, so daß eine Überwachung des Säure- und Eisengehalts notwendig ist.
In der betrieblichen Praxis wird der Säuregehalt der Schwefelsäure- oder Salzsäurebeizlösungen durch Titration bestimmt.
Nach dem Bestimmen der Dichte der Beizlösung bei 20 °C mit Aräometer kann der Eisengehalt in g/l aus den Nomogrammen der TGL 27-94003 Bl. 1 und 2 ermittelt werden.
Das Regenerieren von Beizlösungen erfordert einen erheblichen apparativen Aufwand und hohe Kosten. Deshalb ist es allgemein üblich, die Beizlösungen - bei vertretbaren Beizzeiten - bis zur möglichen Anreicherung mit Eisensalzen auszunutzen und dann neu anzusetzen.
Verbrauchte Beizlösungen sind zunächst zu neutralisieren. Hierzu können gleichzeitig mit den Beizlösungen zyanidfreie alkalische Reiniger und Entfettungselektrolyte in die Neutralisation abgelassen werden, oder es erfolgt eine Zugabe von Alkalien, z. B. NaOH zur Einstellung auf pH 6,5 bis 8,5. Anschließend sind die neutralisierten Lösungen in ein Absetzbecken zu leiten, damit sich die Schwermetallhydroxide innerhalb von 2 bis 4 h absetzen, bevor das Wasser in den Vorfluter geleitet wird (näheres s. Abschnitt 11.).
Das Regenerieren größerer Mengen Schwefelsäurebeizlösung kann z. B. mit den nachstehenden Verfahren erfolgen:

- Abkühlen der Beizlösung in speziellen Kühleinrichtungen, so daß gelöstes Eisensulfat teilweise als Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ auskristallisiert und abgetrennt werden kann (Wassergehalt etwa 50%);
- Erhitzen der Beizlösung über 65 °C, damit gelöstes Eisensulfat als Eisen(II)-sulfat-Monohydrat $FeSO_4 \cdot H_2O$ auskristallisiert (Wassergehalt etwa 15%).

Die Beizlösung wird nach Zugabe von Säure weiterverwendet, während die auskristallisierten Eisensulfate in Spezialanlagen abgetrennt und anschließend thermisch zersetzt werden.
Das Regenerieren von Salzsäurebeizlösungen ist für größere Mengen wirtschaftlich im Umlaufverfahren möglich. Dabei wird durch Erhitzen des Eisenchlorids der Beizlösung Chlorwasserstoffgas freigesetzt und anschließend in Wasser als Salzsäure zurückgewonnen.
Zum Regenerieren von Beizlösungen der übrigen Beizverfahren sind die Vorschriften der Beizmittelhersteller verbindlich.

5.2.3. Beizentfetten

Bei dem Beizentfetten werden zum Ablösen von leichten Fett- und Oxidschichten die Vorbehandlungsstufen Entfetten und Beizen in einer Arbeitsstufe zusammengefaßt durchgeführt.
Das Beizentfetten kann erfolgen

- in sauren Beizlösungen mit entfettungswirksamen Zusätzen,
- in alkalischen Lösungen oder Entfettungselektrolyten mit oxidlösenden Zusätzen.

5.2.3.1. Beizentfetten in sauren Lösungen

Zum Beizentfetten von Stahl in sauren Lösungen werden den üblichen Beizsäuren nichtionogene und anionenaktive Tenside sowie Inhibitoren zugegeben.
Es kommen vorwiegend Schwefelsäure- oder Phosphorsäure-Beizlösungen mit Konzentrationen von 10 bis 20 Vol.-% bei Temperaturen von 50 bis 80 °C zum Einsatz. Bei diesen Temperaturen wird die am Grundmetall anhaftende Fettschicht verflüssigt und die Viskosität des Öles erniedrigt, so daß die Tenside besonders das Verdrängen der adsorptiv gebundenen molekularen Ölschicht bewirken müssen. Mit Salzsäure kann bei Raumtemperatur und den gleichen Zusätzen selbst bei längeren Tauchzeiten keine genügende Entfettung erzielt werden.
Als entfettungswirksame Zusätze eignen sich von den nichtionogenen Tensiden z. B. Alkanol- und Alkylphenolprodukte, während von den anionenaktiven Tensiden die Alkylsulfonate und Alkylarylsulfonate verwendet werden.
Gute Entfettungsergebnisse bei kurzen Tauchzeiten sind mit Gemischen aufeinander abgestimmter nichtionogener und anionenaktiver Tenside zu erreichen. Durch Änderung der Tensidanteile kann auch die Schaumbildung so beeinflußt werden, daß die auf der Lösungsoberfläche sich bildende dünne Schaumschicht das Austreten der Beiznebel verhindert und trotzdem anschließend ein sicheres Abspülen des adsorbierten Tensidfilms möglich ist. Die Schaumbildung ist bei Neuansatz relativ hoch, geht mit der Aufnahme von Fetten und Ölen zurück und muß gegebenenfalls durch geeignete Zusätze begrenzt werden, um ein Überschäumen beim Beizentfetten oder Störungen in den nachfolgenden Arbeitsstufen zu vermeiden.
Eine optimale Entfettungswirkung wird in schwefel- und phosphorsauren Beizentfettungslösungen bei Zusatz nichtionogener Tenside bis max. 4 Vol.-% und anionenaktiver Netzmittel von etwa 0,5 Vol.-% erzielt.

Die auf der Metalloberfläche adsorbierten Tenside hemmen den Angriff der Beizsäure auf das Grundmetall.

Bei dem Beizentfetten von Stahl mit längeren Tauchzeiten sind den sauren Lösungen jedoch zur Verminderung des Grundmetallangriffs noch Sparbeizzusätze von 0,05 bis 0,1 Vol.-% zuzugeben. Die Tenside zur Steigerung der Entfettungswirkung und die höhermolekularen, grenzflächenaktiven Inhibitoren beeinflussen sich gegenseitig, so daß sie aufeinander abgestimmt werden müssen.

Für das Beizentfetten von Werkstücken aus Aluminium werden vorteilhaft phosphorsaure Beizentfettungslösungen eingesetzt.

Bei Zusatz von nichtionogenen Tensiden tritt ein stärkerer Metallabtrag ein, da sie fast keine Inhibierung des Beizangriffs der Aluminiumoberfläche bewirken.

Anionenaktive Tenside, z. B. Alkylsulfonate oder Alkylbenzolsulfonate, ergeben dagegen bereits bei einem Zusatz von 0,5 Vol.-% eine relativ starke Inhibierung.

Wenn der Anteil der anionenaktiven Tenside größer als der Anteil nichtionogener Tenside gehalten wird, kann der Metallabtrag durch Änderung der Zusätze beeinflußt werden.

Das Gemisch von Beizsäure, Tensiden und Inhibitoren muß als homogene Lösund vorliegen. Bei dem Entmischen der Lösung tritt eine milchige Trübung ein, und es entsteht eine zweite netzmittelreichere Phase, die zu einer gestörten und erheblich reduzierten Wirkung führt. Dieses Entmischungskriterium wird als Trübungspunkt bezeichnet und ist bei gegebener Tensidkonzentration abhängig von der Temperatur und der Säurekonzentration. Mit dem Erhöhen der Säurekonzentration verschiebt sich der Trübungspunkt nach höheren Temperaturen. Das beim Beizen in Lösung gehende Eisen führt zu einem Absenken des Trübungspunktes.

Zum Vermeiden von Rückbefettungen ist die an der Oberfläche der Beizentfettungslösung entstehende Öl- und Schmutzschicht kontinuierlich durch eine Flutungseinrichtung abzuschwemmen.

Nach dem Beizentfetten ist grundsätzlich ein zweistufiges Gegenstromspülen und anschließend elektrolytisches Entfetten vorzusehen.

Wegen des relativ hohen Tensidanteils sind die Kosten für das Beizentfetten in sauren Lösungen gegenüber dem zweistufigen Entfetten und Beizen etwa doppelt so hoch. Vor Einsatz des Verfahrens ist deshalb eine technisch-ökonomische Analyse aller beeinflussenden Faktoren zweckmäßig.

5.2.3.2. Beizentfetten in alkalischen Lösungen

Für das Beizentfetten in alkalischen Lösungen werden als oxidlösende Zusätze Reduktionsmittel oder Komplexbildner verwendet.

Zusätze von Reduktionsmitteln sind nur für spezielle Anwendung üblich.

Als Komplexbildner werden Natriumzyanid, Natriumgluconat, Triethanolamin sowie die Salze der Ethylendiamintetraessigsäure zugesetzt.

In Alkalien mit Komplexbildnern werden bevorzugt Eisen und Stahl elektrolytisch mit Polwechselschaltung beizentfettet.
Ansatz und Arbeitsbedingungen für das Beizentfetten mit Natriumzyanid als Komplexbildner sind dem Abschnitt 5.2.2.3., "Beizen in wäßrigen alkalischen Elektrolyten" zu entnehmen.

5.2.4. Glänzen und Entgraten

5.2.4.1. Elektrolytisches Glänzen und Entgraten

Durch das elektrolytische Glänzen werden rauhe und matte metallische Oberflächen bei anodischer Schaltung des Werkstücks in speziellen Elektrolyten geglänzt und eingeebnet.
Das elektrolytische Glänzen läßt sich aus dem Verlauf der Potential-Stromdichte-Kurve (Bild 5.4) erklären.

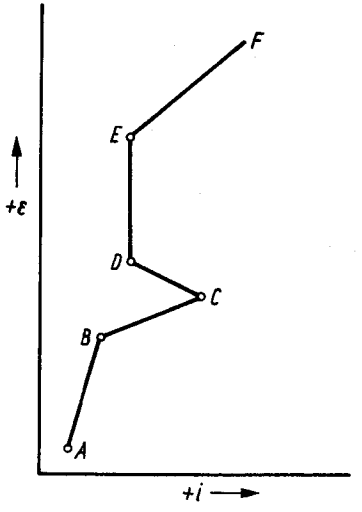


Bild 5.4
Potential-Stromdichte-Kurve für das elektrolytische Glänzen

Bei anodischer Polarisation eines Werkstücks erhöht sich mit zunehmendem Potential im Bereich A-B zunächst die Stromdichte entsprechend dem Ohmschen Gesetz.
Der weitere Anstieg des Potentials führt im Bereich B-C zu starker Korrosion des Grundmetalls. Die Erhöhung der Stromdichte weist diese Reaktion aus.
Der Abschnitt C-D ist durch das Ausbilden von Deckschichten charakterisiert, die einen zusätzlichen Widerstand des Systems ergeben. Als Folge der geschlossenen Deckschicht kann die Stromdichte sehr stark absinken.
Das Durchdringen der Deckschicht von Anionen des Elektrolyts sowie die beginnende Sauerstoffentwicklung im Abschnitt D-E lassen den Stromfluß wieder ansteigen.

Der Kurvenabschnitt E-F ist durch die Sauerstoffentwicklung gekennzeichnet.

Vom Zustand der Anodenoberfläche betrachtet, erfolgt unter den Bedingungen des Abschnitts A-B ein kristallorientierter Angriff, wobei die Korngrenzen stärker korrodieren. Vor dem Ausbilden der Deckschicht wird die Oberfläche geringfügig eingeebnet, ohne daß sie ein glänzendes Aussehen erhält. Der Glänzvorgang beginnt im Abschnitt C-D, wobei die Oberfläche aber noch mit einem milchigen Schleier überzogen ist. Der höchste Glanz wird im Bereich D-E erreicht. Es ist deshalb üblich, die Arbeitsbedingungen auf diesen Bereich einzustellen.

Das elektrolytische Glänzen führt vor allem zu einem Abtrag von Mikrounebenheiten. Gegenüber mechanisch polierten Werkstücken werden anodisch geglänzte Teile daher auch bei hochglänzendem Aussehen stets noch Makrounebenheiten aufweisen. Das elektrolytische Glänzen kann das mechanische Polieren nicht in allen Fällen ersetzen.

Gegenüber mechanisch bearbeiteten Werkstücken bleiben beim elektrolytischen Glänzen die Kristallite in ihrer ursprünglichen Struktur (Form, Störstellendichte) erhalten, während sie beim mechanischen Polieren an der Werkstückoberfläche zerstört werden.

Der Mechanismus des elektrolytischen Glänzens läßt sich mit der bei der anodischen Polarisation entstehenden Diffusionsschicht erklären, die mit ihrer unterschiedlichen Dicke, Zusammensetzung und Viskosität den Abtrag auf herausragende Stellen des Mikroprofils konzentriert.

Zum elektrolytischen Glänzen sind vorzugsweise homogene Werkstoffe geeignet. Bei heterogenen Metallen gehen die einzelnen Phasen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in Lösung, so daß die Rauheit ihrer Oberflächen durch den Glänzvorgang auch zunehmen kann.

Die Zusammensetzung des Elektrolyts ist so zu wählen, daß mit dem zu glänzenden Metall lösliche Verbindungen im Anolyt gebildet werden. Infolge der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften gibt es keinen universell einsetzbaren Glänzelektrolyt.

Die Elektrolyttypen in Tabelle 5.18 gehören zu den ältesten und leistungsfähigsten Verfahren. Der schwierigen Handhabung der Perchlorsäure (Explosionsneigung) stehen die ungünstigeren Arbeitsbedingungen der Phosphorsäure-Elektrolyte gegenüber.

Die ungünstigen Arbeitsbedingungen der Phosphorsäureelektrolyte lassen sich bei modernen Verfahren für die gleichen Anwendungsgebiete durch organische Zusätze, z. B. ein- oder mehrwertige Alkohole, verbessern (s. Tab. 5.19).

Die Anwendungsgebiete des elektrolytischen Glänzens umfassen:

- Glänzen mechanisch schwer polierbarer Metalle (Aluminium, Chromnickelstähle),
- Glänzen stark profilierter oder großflächiger Teile sowie von Hohlkörpern (Schmuck, chemische Apparate, Innenseite von Rohren),
- Glänzen von Werkstücken mit geforderter hoher Oberflächenreinheit.

Das elektrolytische Glänzen ist ein eigenständiges Verfahren. Es kann aber auch Bestandteil der Vorbehandlungstechnologie von Galvanisierprozessen sein.

Tabelle 5.18. Glänzelektrolyte

Ansätze und Arbeitsbedingungen			
Phosphorsäure (techn., ϱ_{20}=1,59 g/cm^3)	500...600 ml/l	Perchlorsäure ($HClO_4$; ϱ_{20}=1,55 g/cm^3)	70...140 ml/l
Chrom(VI)oxid	75...200 g/l	Essigsäure (CH_3COOH; ϱ_{20}=1,05 g/cm^3)	930...860 ml/l
Wasser	40... 30 l		
Temperatur	60...100 °C	Temperatur	25 °C
Stromdichtebereich	30...100 A/dm^2	Stromdichtebereich	2... 30 A/dm^2
Spannung	10... 40 V	Spannung	5... 12 V
Schaltung der Werkstücke	anodisch	Schaltung der Werkstücke	anodisch
Absaugung	erforderlich	Absaugung	erforderlich
Expositionszeit	0,5... 3 min	Expositionszeit	2... 5 min
Anwendungsgebiete			
Niedriglegierte Stähle		Niedriglegierte Stähle	
Chromnickelstähle		Zink	
Kupfer und Kupferlegierungen		Zinn	
Nickel und Nickellegierungen		Kadmium	
Aluminium und Aluminiumlegierungen		Blei	

Tabelle 5.19. Modifizierter Phosphorsäure-Glänzelektrolyt

Phosphorsäure (techn., ϱ_{20}=1,59 g/cm^3)	400 ml
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	400 ml
Glyzerin	200 ml
Temperatur	50 ...80 °C
Stromdichtebereich	15 ...50 A/dm^2
Spannung	10 ...30 V
Schaltung der Werkstücke	anodisch
Absaugung	erforderlich
Expositionszeit	0,5... 3 min

Die Glänzelektrolyte eignen sich auch zum Abtrag feiner Gratreste. Da beim Entgraten im allgemeinen kein besonderer Wert auf das dekorative Aussehen der Oberfläche gelegt wird, liegen die anodischen Stromdichten und die Arbeitstemperaturen niedriger als beim elektrolytischen Glänzen. Glänzelektrolyte, die bereits so stark mit Metallsalzen angereichert sind, daß sie zum Glänzen nicht mehr eingesetzt werden können, eignen sich noch zum elektrolytischen Entgraten.
Stahlteile, die große Toleranzen aufweisen und im Betrieb robusten Beanspruchungen unterliegen, können in einem Elektrolyt, bestehend aus 330 ml Salzsäure in 670 ml Wasser - bei Raumtemperatur, Stromdichten von 5 bis 10 A/dm^2 und Spannungen von 5 bis 12 V - mit Expositionszeiten von 1 bis 5 min, anodisch entgratet werden.

5.2.4.2. Chemisches Glänzen

Beim chemischen Glänzen werden matte und rauhe Oberflächen ohne äußere Spannungsquelle geglänzt.
Die Zusammensetzung der Glänzlösungen ist so abzustimmen, daß ein gleichmäßiger Angriff auf die Werkstückoberfläche gewährleistet ist. Die Glänzlösungen sind daher in ihrer Anwendbarkeit noch spezifischer als die Glänzelektrolyte und meist für die Bearbeitung eines Metalls oder einer besonderen Legierung entwickelt worden.
Durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Lösungen für die einzelnen Verfahren existiert keine einheitliche Theorie über den Ablauf des Prozesses.
Voraussetzung für das erfolgreiche chemische Glänzen ist der bevorzugte Abbau der Spitzen des Oberflächenprofils und die gebremste Reaktion in den Tälern.
Eine gewisse Übereinstimmung des Reaktionsverlaufs konnte beim Glänzen von Kupfer und rostfreien Stählen in HNO_3/H_3PO_4-haltigen Lösungen beobachtet werden. Als wirksame Substanz in den Glänzlösungen ist die salpetrige Säure HNO_2 anzusehen. In besonderem Maße wird die Arbeitsweise der Lösungen aber auch vom Wassergehalt bestimmt. Abtraggeschwindigkeit, Gasentwicklung, Viskosität des Flüssigkeitsfilms und Glanzeffekt sind direkt vom Wassergehalt abhängig. Dabei ist die Abtraggeschwindigkeit der Metalle bei niedrigen und hohen Wassergehalten gering.
Während des Glänzens verringert sich der Wasseranteil durch die in Lösung gehenden Metallionen in den Profiltälern besonders stark. Die als Folge der ansteigenden Viskosität des Flüssigkeitsfilms erschwerte Diffusion schützt die Vertiefungen der Oberfläche vor dem chemischen Angriff. Der bevorzugte Abtrag der Profilspitzen führt zur Einebnung der Oberfläche. Wie bei dem elektrolytischen Verfahren werden auch beim chemischen Glänzen nur Mikrounebenheiten abgetragen.
Der auf chemischem Wege erzielte Glanzeffekt ist geringer als beim elektrolytischen Glänzen.

Das chemische Glänzen wird innerhalb der Vorbehandlungstechnologie durchgeführt.
Im technischen Maßstab werden vor allem Kupfer und Kupferlegierungen sowie Aluminium und Aluminiumlegierungen bearbeitet.
Hauptanwendungsgebiete des chemischen Glänzens sind die Bearbeitung von

- Hohlkörpern,
- profilierten Teilen,
- Massenteilen, die nicht auf Gestelle aufgesteckt werden können.

Tabelle 5.20 Glänzlösungen

Ansätze und Arbeitsbedingungen	
Glänzen von Aluminium	
Phosphorsäure (rein, ϱ_{20}=1,59 g/cm^3)	800 ml/l
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	150 ml/l
Salpetersäure (techn., ϱ_{20}=1,38 g/cm^3)	50 ml/l
Temperatur	85...120 °C
Absaugung	mit Absorptionseinrichtung für nitrose Gase erforderlich
Expositionszeit	15...60 s
Glänzen von Kupfer	
Phosphorsäure (rein, ϱ_{20}=1,59 g/cm^3)	550 ml/l
Essigsäure (CH_3COOH, ϱ_{20}=1,05 g/cm^3)	250 ml/l
Salpetersäure (tech., ϱ_{20}=1,38 g/cm^3)	200 ml/l
Temperatur	50...75 °C
Absaugung	mit Absorptionseinrichtung für nitrose Gase erforderlich
Expositionszeit	15...60 s

5.2.5. Neutralisieren, Dekapieren

5.2.5.1. Neutralisieren

Nach dem Spülen verbleiben in Vertiefungen profilierter Teile, Bohrungen, Falzen, Lunkern und Poren oft saure oder alkalische Lösungsrückstände, die

später zu fehlerhaften Metallabscheidungen, Ausblühungen, Fleckenbildung oder beschleunigter Korrosion führen können.
Das Neutralisieren dieser Rückstände, insbesondere nach dem Beizen, wird praktisch gleichzeitig als Dekapieren vor dem elektrolytischen Entfetten oder Galvanisieren genutzt.

Saure Lösungsrückstände sind z. B. durch Tauchen in

- Natriumhydroxidlösung	NaOH	10...50 g/l,
- Natriumkarbonatlösung	Na_2CO_3	20...50 g/l,
- Trinatriumphosphatlösung	Na_3PO_4	10...20 g/l

bei Raumtemperatur zu neutralisieren.
Alkalische und zyanidische Rückstände werden z. B. durch Tauchen in

- Schwefelsäurelösung	H_2SO_4	30...50 ml/l,
- Salzsäurelösung	HCl	50...100 ml/l,
- Kaliumhydrogentartratlösung (Weinstein)	$KHC_4H_4O_6$	4 gl/l

bei Raumtemperatur neutralisiert.
Bei dem Neutralisieren von zyanidischen Rückständen mit Säuren entsteht Zyanwasserstoff (Blausäure). Der Neutralisationsbehälter muß deshalb mit einer wirksamen Absaugeinrichtung versehen sein!

5.2.5.2. Dekapieren

Durch das Dekapieren werden von den galvanisch zu beschichtenden Oberflächen dünne Filme aus Oxiden, Hydroxiden oder Sulfiden entfernt, damit sich die Kristallkeime auf einem metallisch reinen Grundwerkstoff ausbilden können.
Die Dekapierlösung ist auf das Grundmetall und den vorgesehenen Elektrolyt abzustimmen.
Stahl wird bei Raumtemperatur dekapiert durch Tauchen in

- Schwefelsäurelösung	H_2SO_4	30... 50 ml/l,
- Salzsäurelösung	HCl	50...100 ml/l,
- Chromsäurelösung	CrO_3	2,5 g/l

Kupfer, Kupferlegierungen und Silber sind bei Raumtemperatur zu dekapieren durch Tauchen in

- Natriumzyanidlösung	NaCN	50 g/l,
- Kaliumhydrogentartratlösung	$KHC_4H_4O_6$	4 g/l.

Bei dem Abscheiden von Schichtkombinationen ist teilweise ein Dekapieren zwischen den einzelnen Schichten erforderlich.

5.2.6. Spülen

Bei dem Ausheben der Werkstücke aus den Behandlungsstufen werden an der Oberfläche anhaftende Lösungs- oder Elektrolytreste ausgeschleppt und in die nachfolgenden Spülstufen eingetragen.
Durch das Spülen müssen der angelagerte Lösungsfilm von der Werkstückoberfläche verdrängt und die Konzentration der eingeschleppten Verunreinigungen so herabgesetzt werden, daß ausgetragene Spülwasserreste die anschließenden Arbeitsstufen bzw. die abgeschiedenen Schichten nicht beeinflussen.

5.2.6.1. Ausschleppverluste

Die Ausschleppverluste sind abhängig von

- geometrischer Form, Größe und Oberflächenzustand des Werkstücks,
- Zusammensetzung, Arbeitstemperatur und physikalischen Daten der Lösung,
- den technologischen Bedingungen, wie einwandfreie Gestelltechnik, Abtropfzeit (>6 s) und Austauschgeschwindigkeit (5 bis 10 cm/s).

Davon ausgehend kann für Gestelle annähernd mit den in Tabelle 5.21 aufgeführten Ausschleppverlusten gerechnet werden.

Tabelle 5.21. Ausschleppverluste für Gestellteile

Werkstückform	Ausschleppverluste in ml/m^2		
	Entfetten und Beizen	alkalisch-zyanidische Elektrolyte	saure Elektrolyte
ebene Werkstücke	20... 40	20... 50	20... 40
schwach profilierte Werkstücke	30... 60	30... 70	30... 60
profilierte Werkstücke	50...100	40...100	50...120
stark profilierte Werkstücke	80...160	80...180	80...200

Die Ausschleppverluste von Kleinteilen in Trommeln sind durch Versuche zu ermitteln. Sie ergeben sich aus den an den Teilen anhaftenden Lösungsresten von 80 bis 200 ml/m^2 galvanisierte Oberfläche und den von der Trommelkonstruktion (Abmessung, Wanddicke und Perforation) bedingten Ausschleppungen von 200 bis 600 ml/Trommel.

5.2.6.2. Spülwasser

Als Spülwasser wird verwendet

- Wasser aus Brunnen oder dem öffentlichen Leitungsnetz,
- Oberflächenwasser aus Flüssen oder Seen nach Entfernen mechanischer Verunreinigungen durch Filtern.

Besonders eignet sich weiches Wasser bis 8 °dH. Abhängig vom Verfahren, der Art und Konzentration der eingeschleppten und zu verdünnenden Chemikalien sowie der geforderten Spülqualität, kann Wasser bis 15 °dH noch als Spülwasser verwendet werden.
"Härtebildner" sind Ca- und Mg-Ionen. Wasser aus kalk- und gipshaltigen Böden ist deshalb hart, während Wasser aus Urgesteinen und Regenwasser weich ist (Näheres über Wasserhärte s. Abschn. 3.1.1.).
Hartes Frischwasser kann mit Ionenaustauschern enthärtet oder besser durch hintereinandergeschaltete Kationen- und Anionenaustauscher entionisiert bzw. voll entsalzt werden. Kationenaustauscherharze tauschen Kationen gegen H-Ionen, Anionenaustauscherharze ersetzen Säurerestionen durch OH-Ionen, so daß reines Wasser verbleibt.

5.2.6.3. Spülmethoden

Die Größe und das Volumen der Spülapparate ist, angepaßt an die Abmessungen der Teile bzw. Galvanisiergestelle, so klein wie möglich zu wählen. Damit kann eine optimale Spülwirkung bei geringem Frischwasserverbrauch und reduziertem Energieaufwand für Druckluftdurchmischung erreicht werden.
Die Anzahl und die konstruktive Ausführung der erforderlichen Spülapparate - mit ihrer zweckmäßigen Eingliederung in die vorgesehene Technologie - sind entscheidend von den eingetragenen Chemikalien und der geforderten Spülqualität abhängig.
Die gewählte Spülmethode beeinflußt mit Wasserqualität und -verbrauch, Energieaufwand (Beheizung, Absaugung, Luft) und Spülzeit die Ökonomie des Spülprozesses.
Es sind eine Vielzahl von Spülmethoden und-kombinationen bekannt. Besonders hervorzuheben sind die nachstehend beschriebenen Methoden.

- Ökonomisches Spülen

Ausgeschleppte Lösungs- oder Elektrolytreste führen in der nachfolgenden Spülstufe zu einem Konzentrationsanstieg ihrer Bestandteile.
Bei dem ökonomischen Spülen werden die in das Spülwasser eingetragenen Chemikalien - zum Ausgleich von Ausschlepp- und Verdunstungsverlusten wieder in den Behälter der vorhergehenden Behandlungsstufe gepumpt und damit zurückgewonnen.
Es wird entionisiertes Wasser oder Wasser bis max. 8°dH bei Raumtemperatur verwendet.
Der Spülapparat besteht aus einem Stahlbehälter mit PVC-W-(Weich-PVC) oder Hgi-(Hartgummi-)Auskleidung und Flansch zum Anschluß der Pumpe.

An den Teilen noch anhaftende verdünnte Elektrolytreste sind durch anschließendes Gegenstromspülen zu entfernen.

Das ökonomische Spülen kann auch mehrstufig erfolgen.
Bei Einsatz von Ionenaustauscher-Kreislaufanlagen werden z. B. mehrere ökonomische Spülapparate eingesetzt, bevor das Spülen im Kreislaufwasser erfolgt. Mit einem hohen Wasserdurchsatz in der Kreislaufwasser-Spülstufe wird damit einer schnellen Beladung bzw. Regenerierung der Ionenaustauscherharze entgegengewirkt.

■ Mehrstufiges Spülen im Gegenstromprinzip

Das Gegenstromspülen erfordert Frischwasser mit einer Wasserhärte < 15 °dH und wird meist zweistufig durchgeführt.
Der Spülapparat aus Stahl - zweckmäßig mit Hgi-Auskleidung - besteht aus mehreren Abteilen mit Überlauf.
Das Frischwasser wird über einen Injektor am Boden des Abteils mit dem höchsten Wasserstand zugeführt und fließt in die folgenden Behälterteile über, so daß mit dem gleichen Spülwasser mehrfache Spülwirkung erzielt wird.
Die eingesetzte Injektordüse begrenzt den Frischwasserverbrauch bei gleichzeitiger Durchwirbelung des Spülwassers durch die mitgerissene Luft. Mit dem zusätzlichen Einblasen von ölfreier Luft kann die Turbulenz im Spülwasser erhöht und der Spülkontakt noch gesteigert werden.

■ Einstufiges Spülen

Das einstufige Spülen ergibt nur eine geringe Spülwirkung. Es wird deshalb ausschließlich zum Erfüllen spezieller Forderungen eingesetzt.
Der Spülapparat aus Stahl - mit oder ohne Abfluß - ist mit entsprechender Schutzauskleidung zu versehen.

Einstufig Warmspülen (entionisiertes Wasser, 60 °C), z. B. zum schnellen, fleckenfreien Trocknen nach dem Glanzvernickeln oder -verchromen.

Spülen in Entwässerungsflüssigkeiten (Dewaterringfluids) zum fleckenfreien Trocknen ohne oder mit zusätzlichem Korrosionsschutz durch gleichzeitige Adsorption eines Öl- bzw. Wachsfilms auf den Werkstückoberflächen.

Einstufig Spezialspülen, z. B. in angesäuertem Wasser oder mit speziellen Zusätzen zum gleichzeitigen Spülen und Dekapieren von Glanzkupferschichten vor dem Vernickeln.

Beim Spülen mit Spritzdüsen wird die mechanische Wirkung des auf die Teile auftreffenden Frischwasserstrahls genutzt; meist eingesetzt als Endspülstufe nach Gegenstromspülen in Galvanisierautomaten.

Spülen mit Ultraschall - nach vorherigem Gegenstromspülen - als wirkungsvolle Endspülstufe für Werkstücke komplizierter Form bei geforderter hoher Spülqualität (s. auch Abschn. 5.2.1.5.).

5.2.6.4. Berechnung der Konzentration von ausgeschlepptem Spülwasser

Die Konzentration von Ausschleppungen nach dem Spülen kann wie folgt berechnet werden:

C Konzentration in g/l

D Ausschleppung in l/m^2

Q Wasserzulauf in l/h

F Oberflächendurchsatz in m^2/h

Voraussetzungen: $D_1 = D_2 = D_3$

$Q_1 = Q_2$

Zeit $t \rightarrow \infty$

Einstufiges Spülen

Beispiel:

$C_0 = 100$ g/l; $D = 0{,}15$ l/m^2; $F = 10$ m^2/h; $Q = 180$ l/h

$$C_1 = \frac{0{,}15 \cdot 10}{180} \cdot 100 = \underline{0{,}833 \text{ g/l}}$$

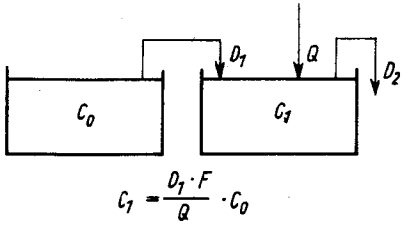


Bild 5.5
Einstufiges Spülen
C_1 Konzentration der Ausschleppung D_2

Zweistufiges Gegenstromspülen

Beispiel/: Werte s. o.

$$C_2 = \left(\frac{0{,}15 \cdot 10}{180}\right)^2 \cdot 100 = \underline{6{,}95 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}}$$

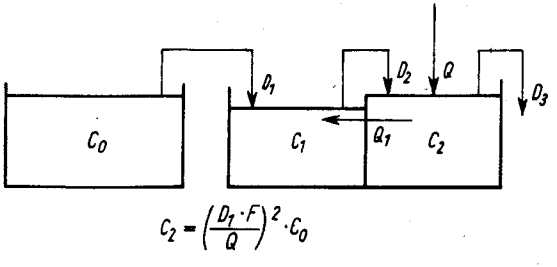


Bild 5.6
Zweistufiges Gegenstromspülen
C_2 Konzentration der Ausschleppungen D_3

5.2.7. Trocknen

Die Art der Trocknung, die Trockentemperatur und die Trockenzeit müssen auf die zu trocknenden Werkstücke und die erfolgte Oberflächenbehandlung oder -beschichtung abgestimmt werden. Beim Trocknen von Teilen am Galvanisiergestell ist außerdem die Temperaturbeständigkeit der Gestellisolierung zu berücksichtigen.
Das Spülen vor dem Trocknen beeinflußt wesentlich die Wirkung der Trockeneinrichtung.
Ein schnelles fleckenfreies Trocknen wird unterstützt durch

- mehrstufiges Gegenstromspülen bei verlängerter Abtropfzeit zur Reduzierung des ausgeschleppten Spülwassers,
- Spülen im warmen, entionisierten Wasser und die dabei vom Werkstück aufgenommene Wärmemenge,
- Spülen in Entwässerungsflüssigkeiten (s. Abschn. 5.2.6.3.),
- Abblasen von an der Werkstückoberfläche anhaftendem Wasser mit Druckluft oder erwärmter Gebläseluft.

5.2.7.1. Trocknen von Gestellteilen

Zum Trocknen von Gestellteilen werden eingesetzt:

■ Trockenschrank

Elektrisch oder mit Dampf beheizter Trockenschrank mit Türen, Luftumwälzung und Temperaturregeleinrichtung. Die zu trocknenden Werkstücke werden mit Druckluft abgeblasen und anschließend mit dem Galvanisiergestell eingehangen oder auf herausnehmbare perforierte Einsätze gelegt.
Geeignet für geringen Oberflächendurchsatz und zum Trocknen empfindlicher Kleinteile, Heizleistung etwa 10 bis 15 W je dm^3 Nutzraum.

■ Trockenapparat

Trockeneinrichtung als Behälter ausgeführt für mechanisierte oder automatisierte Oberflächenbehandlungsanlagen in Straßenbauform. Der Trockenapparat besitzt die Innenabmessungen der verwendeten Behälterapparate, ist mit Wärmeschutz versehen und zum Einsetzen der Galvanisiergestelle oben offen.
Bei dem Trockenapparat mit Warmluftumwälzung wird die erhitzte Luft (elektrisch, Dampf, Heißwasser) von einem Gebläse durch Leitbleche im Kreislauf über die Beheizung und die zu trocknenden Werkstücke geführt. Diese Konvektionstrocknung ist für profilierte Teile geeignet. Durch die Behälteröffnung ergeben sich erhebliche Wärmeverluste.
Heizleistung etwa 0,25 kW je dm^2 zu trocknende Werkstückoberfläche.

In dem Trockenapparat mit Infrarotstrahlern werden die erzeugten Infrarotstrahlen gebündelt auf die Oberfläche der zu trocknenden Werkstücke gerichtet.
Mit geringem Abstand zu den Teilen eingebaute Dunkelstrahler und hochglanzpolierte Al-Bleche als Reflektoren führen zu guten Ergebnissen beim Trocknen ebener bzw. gering profilierter Oberflächen.
Heizleistung etwa 0,20 bis 0,25 kW je dm^2 zu trocknende Werkstückoberfläche.
Die Infrarottrocknung eignet sich wegen ihrer oberflächenintensiven Wirkung nicht zum Trocknen galvanisierter Plastteile oder Leiterplatten.

■ Durchlauftrockeneinrichtungen

Durchlauftrockeneinrichtungen werden meist in den technologischen Ablauf von Umkehrautomaten einbezogen. Der Förderer senkt das Gestell mit den Werkstücken in die Einfahröffnung der Trockeneinrichtung ab, durchläuft mit ihm in der vorgesehenen Taktzeit den Trockenofen und hebt es an der Ausfahröffnung wieder aus. In der Einfahröffnung kann gleichzeitig an den Werkstücken anhaftendes Wasser abgeblasen werden. Der Trockenofen ist wärmeisoliert und besitzt in der oberen Abdeckung nur einen Längsspalt für den Durchlauf des Gestellkopfs.
Durchlauftrockeneinrichtungen können mit Warmluftumwälzung im Gegenstrom zur Transportrichtung des Automaten oder mit Infrarotstrahlern bestückt betrieben werden.

5.2.7.2. Trocknen von Kleinteilen

Schüttfähige Kleinteile werden in meist elektrisch beheizten Trockenzentrifugen fleckenfrei getrocknet. Die zu trocknenden Teile sind entweder mit einem Einsatzkorb oder direkt in die perforierte Trockentrommel einzubringen. Nach Schließen des Zentrifugendeckels und Einschalten des Motors läuft die Zentrifuge an. Das an den Teilen anhaftende Wasser wird durch die Zentrifugalkraft an die Wand der Trockentrommel geschleudert und läuft nach unten aus der Zentrifuge ab.
Bei der Obenentleerungszentrifuge werden die Teile von oben eingebracht und nach oben entnommen. Die elektrische Beheizung im Zentrifugendeckel bewirkt das Verdunsten der auf den Teilen verbliebenen Restfeuchte.
Maximale Beschickungsmasse etwa 30 kg. Anschlußleistung etwa 3 bis 4 kW.

Die Untenentleerungszentrifuge wird von oben mit Teilen beschickt. Durch Anheben der Trommelwandung erfolgt ihr Entleeren über den Trommelboden und die Auswurföffnung nach unten. Sie ist besonders für den Einsatz in Kleinteil-Galvanisierautomaten bzw. zur Verkettung mit Transportsystemen geeignet.
Maximale Beschickungsmasse etwa 150 kg. Anschlußleistung etwa 8 bis 10 kW.

Das Trocknen in Zentrifugen ist nicht für alle Kleinteile geeignet. Besonders Teile, die dünnwandig oder gegen Druck empfindlich sind, können besser - ohne Gefahr einer Formänderung - im Trockenschrank getrocknet werden.
Andererseits lassen sich bei Einsatz spezieller Aufnahmevorrichtungen auch größere Werkstücke noch in Obenentleerungszentrifugen trocknen.

5.2.8. Entmetallisieren

Unter Entmetallisieren wird das chemische oder elektrolytische Ablösen abgeschiedener metallischer Schichten vom Grundmetall des Werkstücks verstanden.
Es wird angewendet zum

- Ablösen durch Korrosion geschädigter oder mechanisch verschlissener metallischer Schichten,
- Entfernen fehlerhaft abgeschiedener Schichten, um das Werkstück erneut galvanisieren zu können,
- Ablösen des Schichtmetalls zur analytischen Bestimmung von Schichtdicke und Zusammensetzung,
- Rückgewinnen plattierter Schichten oder wertvoller Überzüge.

Das chemische Entmetallisieren erfordert geringen apparativen Aufwand bei hohen Chemikalienkosten und meist niedrigen Standzeiten der Lösungen. Zum Schutz des freigelegten Grundmetalls werden Inhibitoren (Sparbeizzusätze) verwendet.
Bei dem elektrolytischen Entmetallisieren ergeben sich kürzere Expositionszeiten. Höhere Anlagenkosten, zusätzlicher Energieaufwand, der mögliche Angriff auf das Grundmetall und dessen Passivierung wirken sich nachteilig aus.
Vor dem Entmetallisieren sind die Werkstücke in organischen Lösemitteln oder alkalischen Reinigern gründlich zu entfetten.
Die Entmetallisierapparate müssen eine wirksame Absaugeinrichtung zum Abführen der entstehenden Schadstoffe (Wasserstoff, Lösungs- oder Elektrolytnebel) besitzen. Entmetallisierlösungen mit Salpetersäure dürfen nur in Gelbbrennanlagen mit zugehörigen Absorptionseinrichtungen verwendet werden.
Entmetallisierte Werkstücke sind vor dem erneuten Galvanisieren in Dekapierlösungen (s. Abschn. 5.2.5.) zu aktivieren.
Es ist allgemein üblich, Entmetallisierlösungen oder -elektrolyte auszuarbeiten und dann neu anzusetzen.
Eine Auswahl von Zusätzen und Arbeitsbedingungen für chemisches Entmetallisieren sind in Tabelle 5.22, für elektrolytisches Entmetallisieren in Tabelle 5.23 aufgeführt.

Tabelle 5.22. Entmetallisierlösungen

Ansätze und Arbeitsbedingungen		
Kupfer und Kupferlegierungsschichten		
abzulösen von Stahl		
Natriumzyanid	200...400 g/l	Behälter Stahlblech
Temperatur	40... 50 °C	Absaugung erforderlich
Nickelschichten		
abzulösen von Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen		
Salpetersäure (techn., ϱ_{20}=1,38 g/cm^2)	300 ml/l	Behälter Plaste oder Steinzeug
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	700 ml/l	Absaugung mit Absorptionseinrichtung für nitrose Gase erforderlich
Sparbeizzusatz	nach Vorschrift des Herstellers	(Gelbbrennanlage)
Temperatur	15... 25 °C	
Chromschichten		
abzulösen von Stahl, Kupfer, Kupferlegierungen oder Nickel		
Salzsäure (techn., ϱ_{20}=1,15 g/cm^3)	500 ml/l	Behälter Plaste, Steinzeug oder Stahlblech mit Hgi-Auskleidung
Sparbeizzusatz	nach Vorschrift des Herstellers	
Temperatur	15... 25 °C	
Kadmium-, Zink- oder Zinnschichten		
abzulösen von Stahl, Kupfer oder Kupferlegierungen		
Salzsäure (techn., ϱ_{20}=1,15 g/cm^3)	900 ml/l	Behälter Plaste, Steinzeug oder Stahlblech mit Hgi-Auskleidung
Antimon(III)-chlorid	15 g/l	
Temperatur	15... 25 °C	

Tabelle 5.23. Entmetallisierelektrolyte

Ansätze und Arbeitsbedingungen		
Kupfer-, Kupferlegierungs-, Nickel-, Kupfer/Nickel/Chrom-, Kadmium-, Zink- oder Zinnschichten		
abzulösen von Stahl		
Natriumnitrat $NaNO_3$	250...300 g/l	Katoden aus Stahlblech Behälter Stahlblech mit Hgi-Auskleidung Absaugung Stahlblech
Natriumnitrit $NaNO_2$	15... 25 g/l	
Natriumkarbonat Na_2CO_3	5... 15 g/l	
Temperatur	15... 25 °C	
Stromdichte	10... 20 A/dm^2	
Spannung	8... 12 V	
Nickelschichten		
abzulösen von Stahl, Kupfer oder Kupferlegierungen		
Schwefelsäure (techn., ϱ_{20}=1,84 g/cm^3)	600 ml/l	Katoden aus Blei Behälter Stahlblech mit Blei- oder Hgi-Auskleidung Absaugung aus PVC-h
Glyzerin	40 ml/l	
Temperatur	15... 25 °C	
Stromdichte	2... 10 A/dm^2	
Spannung	4... 8 V	
Chromschichten		
abzulösen von Stahl, Kupfer oder Kupferlegierungen		
Natriumhydroxid	75...150 g/l	Katoden aus Stahlblech Behälter Stahlblech Absaugung Stahlblech
Temperatur	15... 25 °C	
Stromdichte	5... 20 A/dm^2	
Spannung	2... 6 V	

6. Elektrolytische und chemische Metallabscheidung

In den Abschnitten 6.1. bis 6.9. werden die wichtigsten Verfahren zur elektrolytischen Metallabscheidung beschrieben.
Die chemischen Verfahren zur Metallabscheidung sind wegen ihrer Besonderheiten in dem Abschnitt 6.10. dargestellt.
In engem Zusammenhang mit dem chemisch-reduktiven Aufbringen von Leitschichten wird das Metallisieren von Plasten im Abschnitt 6.11. behandelt.

Beispiele über den zweckmäßigen Einsatz der elektrolytischen und chemisch-reduktiven Verfahren im technologischen Gesamtprozeß sind im Abschnitt 8. als Arbeitsrichtlinien enthalten.
Bei der Beschreibung der elektrolytischen Verfahren zur Metallabscheidung wird zwischen

- Gestellteilen und
- Kleinteilen

unterschieden.
Unter Gestellteilen ist das Galvanisiergut zu verstehen, das durch Klemmen, Stecken oder Schrauben an einem metallischen Einhängegestell (Galvanisiergestell) befestigt wird. Das Gestell ist die elektrisch leitende Verbindung von der Katodenschiene zum Galvanisiergut im Elektrolyt (s. Abschn. 10.).
Als Kleinteile (Massenteile oder schüttfähige Kleinteile) wird das Galvanisiergut bezeichnet, das ohne festen Kontakt in einer Galvanisierglocke oder -trommel elektrolytisch beschichtet werden kann. Die Stromzuführung erfolgt dabei über Kontaktknöpfe, -leisten, -birnen oder Scheiben, die fest oder lose in den Glocken und Trommeln angebracht sind. Durch das Drehen der Glocken und Trommeln werden die Kleinteile mit den Kontakten in Berührung gebracht. Im Gegensatz zu den Gestellteilen erhalten die Kleinteile in Abhängigkeit von ihrer Form, Masse und augenblicklichen Lage zu den Kontakten sowie dem Auflagedruck unterschiedliche Stromstöße. Die erreichbaren mittleren Stromdichten sind meist niedriger als bei der Gestellgalvanisierung. In den Elektrolytzusammensetzungen bestehen zum großen Teil keine Unterschiede. Trotz der niedrigeren katodischen Stromdichten ist das "Kleinteilgalvanisieren" wirtschaftlicher, da z. B. das aufwendige Bestücken und Entleeren der Gestelle entfällt.

Durch Vergrößern und Verstärken der Trommeln gibt es hinsichtlich Größe und Masse der Teile keine scharfe Abgrenzung mehr. In Glocken oder Trom-

meln lassen sich alle Teile beschichten, die gut abrollen oder gleiten, sich nicht verhaken oder zusammenkleben.
Für das Galvanisiergut, das sich aus technischen und ökonomischen Gründen nicht in Glocken oder Trommeln beschichten läßt, gelten folgende allgemeine Grenzen:

- großflächige und sperrige Teile,
- stark profilierte Werkstücke,
- Präzisionsteile mit empfindlichen Konturen oder Feingewinde,
- Werkstücke für selektive Beschichtung,
- Teile, die dicke Schichten erhalten sollen.

Die in wirtschaftlichen Expositionszeiten erreichbare mittlere Schichtdicke ist vor allem von der Masse und dem Auflagedruck der Teile abhängig. Deshalb betragen bei kleinen und sehr leichten Teilen, wie z. B. Schuhösen und Stiften, die Schichtdicken bis zu 5 µm; sonst werden mittlere Schichtdicken bis etwa 15 µm aufgelegt. Chromschichten lassen sich in speziellen Trommelapparaten nur bis zu Schichtdicken von etwa 0,1 µm herstellen.

6.1. Kupfer

Chemisches Symbol:	Cu
Wertigkeit:	1; 2
relative Atommasse:	63,55
Dichte:	8,93 g/cm^3
Ae, Cu^+ theoretisch:	2,372 g/Ah
Ae, Cu^{2+} theoretisch:	1,186 g/Ah
Schmelzpunkt:	1083 °C

6.1.1. Eigenschaften

Elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer besitzt eine hellrote Farbe. Es läuft an der Atmosphäre sehr schnell an und bildet farbige Oxidschichten. Die Oxydation kommt nach dem Entstehen einer dünnen, geschlossenen Schicht zum Stillstand.
Kupfer wird von oxydierend wirkenden Säuren, z. B. Salpetersäure, angegriffen. Es geht in Alkalizyaniden unter Komplexbildung in Lösung.
Die Lösungen einwertiger Kupferverbindungen sind meist farblos. Dagegen besitzen Lösungen, in denen das Kupfer in zweiwertiger Form vorliegt, eine charakteristische blaue Farbe.

Die physikalischen Eigenschaften der galvanisch abgeschiedenen Kupferschichten sind vor allem von dem verwendeten Elektrolyttyp und den Arbeitsbedingungen abhängig.
Kupferschichten, die z. B. aus Zyanid- oder Diphosphatelektrolyten abgeschieden werden, zeigen eine feinkristalline Struktur und sind relativ hart. Kupferschichten aus zusatzfreien, sauren Elektrolyten sind grobkristallin und weich.
Durch geeignete Elektrolytzusätze können die Eigenschaften der Kupferüberzüge wesentlich beeinflußt werden. Dabei läßt sich z. B. durch Zugabe organischer Verbindungen die Struktur der Kupferüberzüge so verändern, daß aus sauren Kupferelektrolyten glänzende Schichten mit hoher Härte entstehen. Diese Veränderungen müssen stets komplex unter Berücksichtigung des Einsatzgebietes betrachtet werden, da mit einer Erhöhung der Härte eine Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit des Kupferüberzugs eintreten kann.

6.1.2. Anwendungsgebiete

Durch seine geringe Anlaufbeständigkeit an der Atmosphäre und seine relativ niedrige Härte ist Kupfer für den dekorativen Oberflächenschutz nur bedingt geeignet. Verkupferte Gegenstände, z. B. Schmuck, Beschläge, Leuchten, die vorwiegend in trockenen Innenräumen Anwendung finden, können durch farblose Lackierung gegen das Anlaufen geschützt werden. Zum Erzielen besonderer dekorativer Effekte werden diese Kupferschichten in vielen Fällen eingefärbt und anschließend farblos lackiert.
Auf dem Gebiet des dekorativen Oberflächenschutzes kommt Kupfer als Zwischenschicht vor der Vernicklung und Verchromung korrosiv hochbeanspruchter Werkstücke aus Stahl oder Zinkdruckguß (z. B. in der Fahrzeugindustrie) zum Einsatz. Dabei werden Kupferschichten in Dicken bis zu 25 µm abgeschieden.
In dem kombinierten Schichtsystem Cu/Ni/Cr wird durch die Verwendung von Kupferzwischenschichten eine Einsparung von Nickel erreicht. Außerdem können das dekorative Aussehen und der Schutz des Grundmetalls gegen Korrosion verbessert werden.
Ein weiteres umfangreiches Anwendungsgebiet ist die Galvanoplastik. Hier werden in Abhängigkeit von dem industriellen Einsatz und der physikalischen Beanspruchung Überzüge bis zu 5 mm Dicke abgeschieden. In Sonderfällen kommen auch dickere Schichten zum Einsatz.
Die Abscheidungscharakteristik und die Schichteigenschaften hängen in starkem Maße von dem Elektrolyttyp ab. Die Hauptanwendungsgebiete für die im praktischen Betrieb bevorzugt eingesetzten zyanidischen und schwefelsauren Kupferelektrolyte werden nachstehend gegenübergestellt.

■ Zyanidische Kupferelektrolyte

- Dicke Zwischenschichten bei der Abscheidung von dekorativen Ni/Cr-Überzügen auf Werkstücken aus Stahl oder Zinkdruckguß,
- dünne Zwischenschichten auf Stahl oder anderen Metallen zur Gewährleistung der Haftfestigkeit darauf abzuscheidender Schichtsysteme,
- Schutzschichten für die selektive Nitrierung und Karbonisierung von Stahlteilen sowie als Diffusionsbarriere bei der Abscheidung lötfähiger Zinnschichten auf Kupferlegierungen.

■ Schwefelsaure Kupferelektrolyte

- Herstellung von Galvanoformen (z. B. Spritz- und Gießformen für Metalle und Plaste, Kupferträger bei der Schallplattenfertigung),
- Folien und Schichten für Leiterzüge (gedruckte Schaltungen),
- funktionelle Schichten für die verschiedenen Zweige der grafischen Industrie (z. B. Herstellung von Druckplatten oder ätzfähigen Kupferschichten auf Tiefdruckzylindern),
- dicke Zwischenschichten bei der Abscheidung von dekorativen Ni/Cr-Überzügen auf vorvernickelten oder in zyanidischen Elektrolyten vorverkupferten Werkstücken aus Stahl oder Zinkdruckguß,
- Zwischenschichten für das Abscheiden von dekorativen Überzügen auf autokatalytisch verkupferten oder vernickelten Plastteilen,
- Galvanoplastische Abformung (Hohlgalvanoplastik) oder Konservierung (Kerngalvanoplastik) von leitenden oder nichtleitenden Gegenständen für technische oder kunstgewerbliche Zwecke.

6.1.3. Verfahrenstechnische Grundlagen

Die wesentlichen Unterschiede der Eigenschaften zwischen dem schwefelsauren und dem zyanidischen Kupferelektrolyt lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Das Abscheiden des Kupfers aus zyanidischen Elektrolyten erfolgt in der einwertigen Form

  $Cu^{+} + e^{-} \longrightarrow Cu$

  aus schwefelsauren Elektrolyten in der zweiwertigen Form

  $Cu^{2+} + 2\ e^{-} \longrightarrow Cu$

  Das bedeutet, daß nach den theoretischen Abscheidungsäquivalenten - katodische Stromausbeute 100% vorausgesetzt - mit gleichen Elektrizitätsmengen im zyanidischen Elektrolyt die doppelte Metallmenge abgeschieden wird.
- Die katodischen Stromausbeuten in zyanidischen Elektrolyten betragen je nach Elektrolyttyp 55 bis 90%.

- Die anwendbaren katodischen und anodischen Stromdichten liegen im schwefelsauren Kupferelektrolyt höher.
- Die Streufähigkeit (Schichtdickenverteilung) ist im zyanidischen Elektrolyt günstiger.
- Echte Einebnung tritt in zyanidischen Elektrolyten nicht ein. Die schwefelsauren Elektrolyte weisen eine Einebnungswirkung auf, die durch den Zusatz bestimmter organischer Verbindungen bedeutend höher werden kann.
- Werkstücke aus Stahl oder Zink können wegen Zementation des Kupfers im schwefelsauren Kupferelektrolyt nicht direkt mit einer festhaftenden Schicht verkupfert werden. Als Zwischenschichten eignen sich am besten Überzüge aus einem zyanidischen Kupferelektrolyt.

Für spezielle Zwecke finden weitere Elektrolyte Anwendung, z. B.

- Kupferdiphosphatelektrolyt (s. Abschn. 6.1.2.3.),
- Kupferfluoroboratelektrolyt (s. Abschn. 6.1.3.4.).

Das Kupfer wird aus diesen Elektrolyten in der zweiwertigen Form abgeschieden.

6.1.3.1. Schwefelsaure Kupferelektrolyte

Die schwefelsauren Kupferelektrolyte bestehen im wesentlichen aus Kupfersulfat und Schwefelsäure.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung:

Kupfersulfat	$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	200...250 g/l
Schwefelsäure	H_2SO_4 (ϱ = 1,84 g/cm^3)	30... 60 g/l
Analysensollwerte		
Kupfer		50... 60 g/l
Schwefelsäure		30... 60 g/l
Chlorid Cl^-		10... 60 mg/l

■ Ansatz

Zum Ansatz der Elektrolyte wird die entsprechende Menge Kupfersulfat in angewärmtem Leitungswasser unter ständigem Umrühren gelöst. Die Härte des Wassers soll dabei nicht größer als 15 °dH sein. Für den Ansatz von Glanzkupferelektrolyten ist grundsätzlich entionisiertes Wasser einzusetzen, da der Chloridgehalt bei der Abscheidung von glänzenden Kupferschichten eine wesentliche Rolle spielt.
Nach vollständiger Lösung des Kupfersulfats wird der Elektrolyt filtriert. Danach erfolgt die Zugabe der Schwefelsäure in kleinen Mengen unter stän-

digem Rühren. Bis zum vorgesehenen Elektrolytvolumen wird mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Durchmischen ist der Elektrolyt gebrauchsfertig.
Vor Inbetriebnahme des Elektrolyts ist eine Kontrollanalyse durchzuführen.

■ Arbeitsbedingungen

Die anwendbare Stromdichte und damit die Abscheidungsgeschwindigkeit sind im wesentlichen von folgenden Elektrolysekennwerten abhängig:

- Temperatur des Elektrolyts,
- Art und Intensität der Katoden- und Elektrolytbewegung.

Mit zunehmender Temperatur und Bewegung lassen sich höhere Stromdichten anwenden. Während einer Temperaturerhöhung in vielen Fällen durch Zusätze (z. B. bei Glanzkupfer), Werkstoffe und auch aus ökonomischen Gründen Grenzen gesetzt sind, kann durch eine Intensivierung des Elektrolytaustauschs die Abscheidungsgeschwindigkeit beträchtlich gesteigert werden.

Unter Berücksichtigung der Einsatzgebiete des schwefelsauren Elektrolyts und der Anlagentechnik sind folgende Arbeitsbedingungen üblich:

Kupferelektrolyte zur Abscheidung matter bis halbglänzender Schichten (z. B. für Galvanoformen):

Temperatur	20...50 °C
Stromdichte	1... 4 A/dm^2
Spannung	2... 8 V

Zum Erzielen hoher Stromdichten und zur Verbesserung der Schichtverteilung ist eine Katodenbewegung von Vorteil (Horizontal-, Vertikal- oder Drehbewegung).

Glanzkupferelektrolyte zur Abscheidung hochglänzender und eingeebneter Schichten (z. B. für den dekorativen Korrosionsschutz):

Temperatur	20...25 °C
Stromdichte	1... 6 A/dm^2
Spannung	2... 8 V

Es wird in den meisten Fällen eine Elektrolytbewegung durch Einblasen von Luft (Gebläse) vorgeschrieben. Eine Katodenbewegung ist nicht unbedingt erforderlich.

Kupferelektrolyte zur Herstellung von Folien und Schichten auf rotierenden Zylindern in Spezialanlagen:

Temperatur	40...50 °C
Stromdichte	20...60 A/dm^2

Zum Erhöhen des Elektrolytaustauschs erfolgt ein Umpumpen des Elektrolyts. In Anlagen zur kontinuierlichen Herstellung von Folien wird der Elektrolyt durch Düsen in den Katodenraum gespritzt.
In Strömungszellen mit einer gerichteten Längs- oder Querströmung können katodische Stromdichten bis zu 300 A/dm^2 erreicht werden. Technisch werden diese Möglichkeiten z. B. zum Beschichten von Drähten in Durchzugsanlagen genutzt.

■ Anoden

Als Anodenmaterial kommt Elektrolytkupfer mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,95% Kupfer - in Form von Platten, Knüppeln oder Granulat - zum Einsatz.
Für verschiedene Glanzkupferelektrolyte sind phosphorlegierte Kupferanoden mit einem Phosphorgehalt von 0,03% erforderlich.
Das elektrolytische Auflösen der Kupferanoden erfolgt über die einwertige Form nach den allgemeinen Ionengleichungen

$$Cu \longrightarrow Cu^+ + e^-$$

$$Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + e^-$$

Die Auflösung ist von den Arbeitsbedingungen abhängig.
Die anodische Stromdichte muß so bemessen sein, daß sich keine passivierenden Deckschichten bilden können. Sie soll im unbewegten schwefelsauren Kupferelektrolyt 4 A/dm^2 nicht übersteigen.
Da sich Kupfer anodisch teilweise auch einwertig löst, kommt es in verschiedenen Fällen zu einer Störung des Elektrolytgleichgewichts. Das wirkt sich im praktischen Betrieb durch eine allmähliche Erhöhung des Kupfergehalts unter gleichzeitiger Abnahme der Schwefelsäurekonzentration aus. Bei zeitweiser Verwendung von unlöslichen Anoden aus Blei oder Bleilegierungen (vorzugsweise PbAg1) kann die Verschiebung des Elektrolytgleichgewichts wieder korrigiert werden.
Unlösliche Bleianoden werden nur in speziellen Fällen eingesetzt. Die abgeschiedene Kupfermenge kann durch kontinuierliches Dosieren von Kupfer(II)-oxid (CuO) ausgeglichen werden.
Bei der Verwendung von löslichen Kupferanoden werden Anodenumkleidungen aus einem Polyvinylchlorid-(PVC-)Gewebe eingesetzt.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Das Kupfersulfat liefert als Metallträger die zur Abscheidung erforderliche Konzentration an entladungsfähigen Kupfer(II)-Ionen.
Die Schwefelsäure erhöht die Leitfähigkeit des Elektrolyts, erschwert oder verhindert das unerwünschte Bilden von Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) während der Elektrolyse und ermöglicht das Abscheiden von feinkristallinen und duktilen Kupferschichten. Die Auswirkung der Schwefelsäure auf die Struktur

der Schichten kann damit erklärt werden, daß die Kupferionenkonzentration mit steigendem Schwefelsäuregehalt zurückgedrängt wird. Es kommt zur Ausbildung feinkristalliner Schichten. Je nach dem Einsatzgebiet werden Schwefelsäurekonzentrationen von 20 bis 100 g/l verwendet. Im zusatzfreien Kupferelektrolyt ist die Kristallitgröße der abgeschiedenen Kupferschichten vor allem von dem Schwefelsäuregehalt und der katodischen Stromdichte abhängig. Die Schichten werden feinkristalliner mit steigender Stromdichte bzw. höherer Schwefelsäurekonzentration.
Der Schwefelsäurekonzentration ist jedoch eine Grenze gesetzt, da die Löslichkeit des Kupfersulfats herabgesetzt wird. Die Löslichkeit des Kupfersulfats in Wasser beträgt bei einer Temperatur von 25 °C 324 g/l. Durch Zusatz von Schwefelsäure in einer Menge von 100 g/l sinkt die Löslichkeit des Kupfersulfats bei 25 °C auf etwa 270 g/l ab. Bei dem Ansatz und dem Arbeiten mit einem schwefelsauren Kupferelektrolyt muß das Löslichkeitsverhalten des Kupfersulfats in Gegenwart von Schwefelsäure beachtet werden. Kupfersulfat, das auf den Anoden oder an den Behälterwänden auskristallisiert, läßt sich nur schwer wieder in Lösung bringen.
Zur Abscheidung von Schichten mit besonderen Forderungen an die Oberflächenbeschaffenheit (z. B. Glanz) oder an spezielle physikalische Schichteigenschaften ist außer dem Zusatz von geeigneten organischen Verbindungen ein bestimmter Chloridgehalt im Elektrolyt erforderlich. Der Chloridgehalt beträgt durchschnittlich 30 bis 60 mg/l Cl^-. Zum Ansatz und Ergänzen des verbrauchten Chlorids wird Natriumchlorid (NaCl) verwendet.

Als organische Zusätze werden Gemische verschiedener Verbindungsgruppen zugegeben, die sich in ihren Wechselwirkungen bei der elektrolytischen Abscheidung gegenseitig bedingen. Die Auswahl geeigneter Zusätze ist sehr schwierig. Sie erfolgt in den meisten Fällen empirisch, da sich die Reaktionen und Auswirkungen der einzelnen organischen Verbindungen im komplizierten Abscheideprozeß nicht im voraus bestimmen lassen.
Je nach dem Verwendungszweck besteht ein solches Zusatzgemisch aus 2 bis 5 unterschiedlichen organischen Verbindungen, z. B. Dithio-bis-propansulfonat, Polypropylenglykol und einem Triphenylmethanfarbstoff. Organische Zusätze wie Thioharnstoff oder Glykokoll (α-Aminoessigsäure) werden allein kaum noch verwendet.
Da die Abscheidung des Kupfers aus dem schwefelsauren Elektrolyt bereits durch geringe Zusatzmengen organischer Verbindungen (<10 mg/l) stark beeinflußt werden kann, muß die Dosierung derartiger Zusätze in kleinen Mengen und in entsprechend kurzen Zeitabständen erfolgen. Bei den geringen Konzentrationen der organischen Verbindungen ist eine exakte analytische Kontrolle besonders schwierig bzw. unmöglich.
Die Dosierung der handelsüblichen Zusätze erfolgt deshalb nach Richtwerten der Elektrizitätsmenge in Amperestunden.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Verkupfern im sauren Elektrolyt:

Fehler	Ursache	Beseitigung
Kupferschicht		
rauh	Schwebestoffe im Elektrolyt	Filtrieren (Anodenumkleidung überprüfen)
grobkristallin, schwammig	H_2SO_4-Gehalt zu niedrig	Analysieren, Sollwert einstellen
spröde und brüchig	H_2SO_4-Gehalt zu niedrig;	Analysieren, Sollwert einstellen;
	katodische Stromdichte zu hoch;	Stromdichte verringern;
	Organische Verunreinigungen	Abkochen des Elektrolyts mit H_2O_2 (30%ig)
pulvrig, keine Haftfestigkeit	Zementation;	Vorverkupferung oder Vorvernicklung verstärken;
	katodische Stromdichte zu hoch	Stromdichte verringern
Anoden		
fester, brauner Oxidbelag	anodische Stromdichte zu hoch;	Anodenfläche vergrößern;
	H_2SO_4-Gehalt zu niedrig	Analysieren, Sollwert einstellen
Belag von $CuSO_4$-Kristallen	$CuSO_4$-Gehalt zu hoch	Analysieren, Sollwerte einstellen ($CuSO_4$ und H_2SO_4);
	Unterkühlung des Elektrolyts	Elektrolyttemperatur nicht unter + 10 °C
Glanzkupferschicht (Vorschriften der Fachfirmen beachten!)		
Glanz ungenügend, geringe Einebnung, rauh	Chloridgehalt zu hoch oder zu niedrig	Analysieren, Sollwert einstellen
Streifen, Narben, matte Flecken	Organische Verunreinigungen (z. B. Polyamide);	Abkochen des Elektrolyts mit H_2O_2 (30%), Aktivkohlebehandlung;
	Luftverteilung ungleichmäßig bzw. zu gering	Luftführung überprüfen, Luftfilter und Düsen reinigen

6.1.3.2. Zyanidische Kupferelektrolyte

Die zyanidischen Kupferelektrolyte werden aus Salzgemischen angesetzt, die als wesentliche Bestandteile Kupfer(I)-zyanid, Alkalizyanide sowie Alkalikarbonate und Alkalyhydroxide enthalten.

■ Beispiele von Ansätzen für zyanidische Kupferelektrolyte

Einfacher Elektrolyt für Gestell- und Kleinteile:		
Kupfer(I)-zyanid	CuCN	21... 28 g/l
Natriumzyanid	NaCN	35... 47 g/l
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	30... 60 g/l
Analysensollwerte:		
Kupfer		15... 20 g/l
freies Natriumzyanid		12... 16 g/l
Natriumkarbonat		30...100 g/l

Hochleistungskupferelektrolyt für Gestell- und Kleinteile:		
Kupfer(I)-zyanid	CuCN	70... 84 g/l
Natriumzyanid	NaCN	92...117 g/l
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	20... 30 g/l
Natriumhydroxid	NaOH	2... 10 g/l
Analysensollwerte:		
Kupfer		50... 60 g/l
freies Natriumzyanid		15... 20 g/l
Natriumkarbonat		20... 80 g/l
Natriumhydroxid		2... 10 g/l

Elektrolyt für Gestell- und Kleinteile mit Zusatz von Kalium-Natrium-Tartrat:		
Kupfer(I)-zyanid	CuCN	21... 28 g/l
Natriumzyanid	NaCN	30... 40 g/l
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	30... 60 g/l
Kalium-Natrium-Tartrat	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\ H_2O$	25... 30 g/l
Analysensollwerte:		
Kupfer		15... 20 g/l
freies Natriumzyanid		7... 10 g/l
Natriumkarbonat		30...100 g/l
K-Na-Tartrat		25... 30 g/l

■ Ansatz

Erfolgt der Elektrolytansatz aus den Einzelbestandteilen, wird zunächst das Natriumzyanid in entionisiertem oder in enthärtetem Wasser aufgelöst. Zu diesem Zweck werden etwa zwei Drittel des berechneten Elektrolytvolumens an Wasser vorgelegt. Nach dem Auflösen des Natriumzyanids wird das Kupferzyanid mit Wasser zu einem Brei angerührt und in kleinen Mengen in die Natriumzyanidlösung gegeben. Kupferzyanid ist nicht in Wasser löslich. Es löst sich aber exotherm in der vorliegenden Natriumzyanidlösung unter Komplexbildung auf. Anschließend werden die Alkalikarbonate, -hydroxide und -tartrate zugegeben. Der Elektrolyt wird filtriert und mit entionisiertem Wasser auf das berechnete Volumen aufgefüllt. Zur Verbesserung der Schichteigenschaften können noch geringe Mengen anorganischer Verbindungen, wie Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) oder Ammoniumthiozyanat (NH_4SCN), zugesetzt werden. Nach einem guten Durchmischen ist der Elektrolyt gebrauchsfertig.

Von galvanotechnischen Fachfirmen werden präparierte Salzmischungen angeboten, die, nach den Vorschriften angesetzt, die gewünschte Elektrolytzusammensetzung ergeben.
Vor Beginn der Arbeiten ist die Durchführung einer Kontrollanalyse zu empfehlen.

■ Arbeitsbedingungen

Einfache zyanidische Kupferelektrolyte unterscheiden sich von den zyanidischen Hochleistungselektrolyten durch niedrige Kupfersalzkonzentrationen. Mit geringen katodischen Stromdichten werden relativ dünne Kupferschichten bis zu einer Dicke von etwa 5 µm bis maximal 10 µm bei Gestellteilen abgeschieden. Die Schichten besitzen ein hellmattes bis halbglänzendes Aussehen.

Temperatur	20 ...30 °C
Stromdichte	0,3... 0,5 A/dm^2
Spannung (Gestellteile)	2 ... 4 V
(Kleinteile)	8 ...12 V
Stromausbeute	etwa 75%

Eine Katoden- oder Elektrolytbewegung ist nicht erforderlich.
Hochleistungselektrolyte arbeiten bei höheren Temperaturen und mit höheren Abscheidungsstromdichten. Es werden Schichten in glatter und polierfähiger Form mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit bis zu Dicken von 20 µm abgeschieden. Für Gestellteile können durch Verwendung einer automatischen Polwechselschaltung (Umpolzyklus etwa 55 Sekunden katodisch und 5 Sekunden anodisch) besonders gleichmäßige, feinkörnige und glatte Schichten bis zu einer Dicke von 30 µm hergestellt werden.

Polwechsel	ohne	mit
Temperatur	45 ...70 °C	45 ...70 °C
Stromdichte	0,5... 2 A/dm^2	0,5... 4 A/dm^2
Spannung (Gestellteile)	2 ... 4 V	2 ... 6 V
(Kleinteile)	8 ...12 V	-
Stromausbeute	etwa 90% (bei 1 A/dm^2)	etwa 55% (bei 3 A/dm^2)

Eine Katodenbewegung für Gestellteile ist beim Anwenden hoher Stromdichten erforderlich. Eine zusätzliche Bewegung des Elektrolyts durch Umpumpen wirkt sich vorteilhaft aus.
Für den tartrathaltigen Elektrolyt gelten die gleichen Arbeitsbedingungen wie für den Hochleistungskupferelektrolyt. Es lassen sich damit gut polierbare und halbglänzende Schichten bis zu Dicken von 30 µm abscheiden.

Da der chemische Angriff dieses Elektrolyts auf Zink sehr gering ist, wird er vor allem zum Verkupfern von Werkstücken aus Zinkdruckguß eingesetzt.

■ Anoden

Als Anodenwerkstoff wird Elektrolytkupfer mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,95% Kupfer in Form von Platten, Knüppeln oder Granulat verwendet. Die elektrolytische Auflösung der Kupferanoden erfolgt unter Bildung von Cu^+-Ionen.
Zur Verhinderung von passivierenden Deckschichten aus Kupfer(I)-zyanid ist ein bestimmter Gehalt von freiem Alkalizyanid bei der anodischen Auflösung notwendig. Die Höhe der anwendbaren Anodenstromdichte ist bei einer gegebenen Elektrolytzusammensetzung im wesentlichen von dem Elektrolytaustausch abhängig.
Die anodischen Stromdichten sollen im unbewegten Hochleistungselektrolyt 2 A/dm^2 nicht übersteigen. Bei starker Elektrolytbewegung können Anodenstromdichten bis 4 A/dm^2 angewendet werden.
Als Anodenumkleidung werden Gewebe aus Polyamid oder Baumwolle verwendet. Anoden, die sich mit einer isolierenden Deckschicht belegt haben, müssen umgehend gereinigt werden, damit das Elektrolytgleichgewicht nicht gestört wird. Der festhaftende schwarze Belag wird am besten in verdünnter Salzsäure (1 Volumenteil Wasser : 1 Volumenteil Salzsäure) entfernt.
Nach dem Beizen werden die Anoden gespült, anschließend in eine etwa 10%ige Alkalizyanidlösung getaucht und wieder in den Elektrolyt gehangen.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Als Metallsalz wird zum Ansatz des zyanidischen Kupferelektrolyts in den meisten Fällen das Kupfer(I)-zyanid (CuCN) verwendet. Es besitzt einen

Kupfergehalt von etwa 70% und wird in Alkalizyanidlösungen (KCN oder NaCN) unter Komplexbildung leicht aufgelöst.
Am Beispiel der Verwendung von Natriumzyanid treten dabei folgende Natriumzyanocuprat(I)-Komplexe auf:

$$CuCN + NaCN \rightleftharpoons Na\,[Cu(CN)_2]$$
$$Na\,[Cu(CN)_2] + NaCN \rightleftharpoons Na_2\,[Cu(CN)_3]$$
$$Na_2\,[Cu(CN)_3] + NaCN \rightleftharpoons Na_3\,[Cu(CN)_4]$$

Das Vorliegen der einzelnen Komplexe ist vom Gehalt an freiem Natriumzyanid abhängig.
Bei den gebräuchlichen Elektrolyttypen überwiegt der $Na_2[Cu(CN)_3]$-Komplex.

Nach der Gleichung

$$CuCN + 2\,NaCN \longrightarrow Na_2[Cu(CN)_3]$$

besteht ein Mol der Verbindung aus einem Mol Kupfer(I)-zyanid und zwei Mol Natriumzyanid. Die zwei Mol des Alkalizyanids werden als gebundenes Zyanid bezeichnet. Das in der Lösung darüber hinaus befindliche Alkalizyanid wird freies Zyanid genannt.
Durch elektrolytische Dissoziation des Natriumzyanocuprat(I)-Komplexes nach der Gleichung

$$Na_2[Cu(CN)_3] \rightleftharpoons 2\,Na^+ + [Cu(CN)_3]^{2-}$$

liegt das Kupfer im komplexen Anion vor, das in mehrere Dissoziationsstufen zerfallen kann,

$$[Cu(CN)_3]^{2-} \rightleftharpoons [Cu(CN)_2]^- + CN^- \rightleftharpoons CuCN + 2\,CN^-$$

Da der Zerfall der Zyanocuprat(I)-Komplexe nach den Gleichungen

$$[Cu(CN)_3]^{2-} \rightleftharpoons Cu^+ + 3\,CN^-$$
$$[Cu(CN)_2]^- \rightleftharpoons Cu^+ + 2\,CN^-$$

äußerst gering ist, wird angenommen, daß die Abspaltung des Kupfers unter Einfluß des starken elektrischen Feldes direkt aus den komplexen Anionen unmittelbar in der katodennahen Schicht erfolgt.
Durch den außerordentlich kleinen Anteil an entladungsfähigen Cu^+-Ionen zeigt der Elektrolyt ein elektronegatives Verhalten. Er ermöglicht dadurch die Abscheidung von festhaftenden Kupferschichten auf Metallen mit elektronegativeren Potentialen wie Eisen und Zink.
Ein bestimmter Gehalt an freiem Alkalizyanid (NaCN, KCN) ist zur Aufrechterhaltung der Komplexbildung und der Anodenlöslichkeit erforderlich. Die Konzentration an freiem Alkalizyanid kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, da mit steigendem Zyanidgehalt die katodische Polarisation zu-

nimmt und die katodische Stromausbeute an Kupfer bis auf Null absinken kann.

Alkalikarbonate (Na_2CO_3 oder K_2CO_3) werden den zyanidischen Elektrolyten zur Stabilisierung des pH-Wertes und zur Verringerung der Anodenpolarisation bereits beim Ansatz zugegeben. Sie reichern sich während des Betriebes der zyanidischen Elektrolyte vorwiegend durch folgende Reaktionen an:

- Oxydation des Alkalizyanids durch den Luftsauerstoff
- anodische Oxydation von Zyanid zu Zyanat und nachfolgende Hydrolyse des Zyanats zu Karbonat und Ammoniak.

In Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung liegt die obere Grenze des Natriumkarbonatgehalts bei 80 bis 100 g/l. Höhere Konzentrationen setzen die katodische Stromausbeute herab und führen durch Ausfällen der Karbonate zu rauhen Überzügen. Werden die Grenzkonzentrationen an Natriumkarbonat durch die unvermeidbare Anreicherung überschritten, so kann für die zyanidischen Elektrolyte auf der Basis von Natriumsalzen eine Reduzierung des Karbonatgehalts auf 30 bis 60 g/l erreicht werden. Die günstigste Methode ist das Abkühlen der Elektrolyte auf Temperaturen von +1 bis etwa +5 °C. Dabei läßt sich der Gehalt an Natriumkarbonat nach 8 bis 12 Stunden Kühldauer um 10 bis 20 g/l verringern, ohne daß nennenswerte Verluste an Metall oder Zyanid entstehen. Diese Methode ist relativ einfach durchzuführen. Kleine Behälter aus Stahl oder Plaste werden mit Eis oder festem Kohlensäureschnee gefüllt und in den Elektrolyt eingehangen; eine zeitweise Bewegung der Lösung ist zu empfehlen. Nach der Einwirkungszeit wird das ausgefallene Natriumkarbonat von der noch kühlen Lösung abfiltriert. Für größere Elektrolytvolumen lohnt sich die Anschaffung einer Kühlmaschine.

Bei Temperaturen $\leqq$ 0 °C lassen sich größere Mengen Natriumkarbonat ausfällen ($>$ 20 g/l). Dabei ist zu beachten, daß der gleichzeitige Verlust an Metallzyaniden nach vorangehender Analyse wieder ergänzt werden muß. Das "Ausfrieren" des Natriumkarbonats kann auch ohne technische Hilfsmittel in den Wintermonaten im Freien durchgeführt werden.

Das Ausfällverfahren bei niedrigen Temperaturen ist bei Elektrolyten auf der Grundlage von Kaliumsalzen nicht möglich, da das Kaliumkarbonat bei niedrigen Temperaturen noch eine sehr hohe Löslichkeit besitzt. Durch Verwendung von Kalziumhydroxid ($Ca(OH)_2$) kann Kaliumkarbonat nach folgender Gleichung auf chemischem Wege ausgefällt werden:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2\ KOH$$

Damit der Gehalt an KOH nicht zu hoch ansteigt, werden zum Ausfällen auch Gemische von Kalziumoxid (CaO) und Kalziumzyanid ($Ca(CN)_2$) verwendet.

In einfachen Kupferelektrolyten mit niedriger Alkalität kann das Karbonat auch mit Hilfe von Anionenaustauschern verringert werden.

Der Zusatz von Kalium-Natrium-Tartrat ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\ H_2O$) verbessert die Anodenlöslichkeit und gewährleistet vor allem im Bereich von pH 12,5 bis 13,0 eine günstige Pufferwirkung. Das Kalium-Natrium-Tartrat führt zu einer Unempfindlichkeit des Elektrolyts gegenüber geringen Schwankungen der Konzentration an freiem Alkalizyanid. Es erlaubt die Anwendung höherer katodischer Stromdichten und verbessert die Schichteigenschaften.

Alkalihydroxid (NaOH oder KOH) erhöht die Leitfähigkeit des zyanidischen Kupferelektrolyts. Es verbessert die Streufähigkeit und das Aussehen der Überzüge in einem großen Stromdichtebereich. Alkalihydroxid wirkt stabilisierend auf den Gehalt an freiem Alkalizyanid und verzögert die Umsetzung zu Karbonat. Die Konzentration an Alkalihydroxid soll 15 g/l nicht überschreiten, sonst kann bei einem geringen Gehalt an freiem Alkalizyanid eine Passivität der Anoden auftreten.

Als Glanzzusätze für zyanidische Elektrolyte werden in der Literatur eine große Anzahl verschiedenartiger anorganischer und organischer Verbindungen vorgeschlagen, wie z. B. Thiozyanate, Selenide, Aminosäuren, Azethylenderivate, Polyvinylalkohol, Betaine. Da mit Hilfe von organischen Zusätzen in den zyanidischen Kupferelektrolyten eine echte Einebnung wie in den schwefelsauren Kupferelektrolyten nicht erreicht werden kann, haben diese Elektrolyte für den dekorativen Korrosionsschutz an Bedeutung verloren. Die Einebnung und auch der Glanz sind bei Schichten aus schwefelsauren Glanzkupferelektrolyten bedeutend höher. Im praktischen Betrieb werden einfache zyanidische Kupferelektrolyte ohne organische Glanzzusätze betrieben. Für die Abscheidung dickerer Schichten als 10 μm werden Hochleistungselektrolyte mit automatischer Polwechselschaltung eingesetzt. Damit können besonders feinkörnige und halbglänzende Überzüge auch ohne Glanzzusätze hergestellt werden.

Zur Verhinderung von Poren, die in den zyanidischen Hochleistungselektrolyten in Form von halbkugelförmigen Vertiefungen im Kupferüberzug auftreten können, werden nichtionogene oder anionenaktive Tenside verwendet. Diese Tenside verringern die Oberflächenspannung der konzentrierten Lösungen und erleichtern das Entweichen des Wasserstoffs, der als Nebenreaktion bei der Kupferabscheidung entsteht.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Verkupfern im zyanidischen Elektrolyt:

Fehler	Ursache	Beseitigung
Kupferschicht		
dunkelbraun	freies Zyanid zu niedrig	Analysieren, Sollwert einstellen
rauh	Karbonat zu hoch;	Analysieren, Karbonat ausfällen;

Fehler	Ursache	Beseitigung
rauh	freies Zyanid zu niedrig;	Analysieren, Sollwert einstellen;
	Schwebstoffe im Elektrolyt	Filtrieren (Anodenumkleidung überprüfen)
porig	Karbonat zu hoch;	Analysieren, Karbonat ausfällen;
	Tensidmangel	Tenside zusetzen
blasig	pH-Wert zu niedrig;	pH-Wert erhöhen;
	freies Zyanid zu hoch;	Analysieren, Sollwert einstellen;
	Elektrolyttemperatur zu niedrig	Temperatur erhöhen
streifig, fleckig	freies Zyanid zu niedrig;	Analysieren, Sollwert einstellen;
	pH-Wert zu niedrig	pH-Wert erhöhen
keine oder geringe Haftfestigkeit, Blasen	Grundmetall passiv;	Dekapieren oder Beizen des Grundmetalls;
	Fett- oder Oxidschichten	Entfetten, Beizen und Dekapieren überprüfen
Starke H_2-Entwicklung während der Elektrolyse	freies Zyanid zu hoch;	Analysieren, Sollwerte einstellen (Cu; freies NaCN);
	katodische Stromdichte zu hoch	Stromdichte verringern
Anodenbelag		
graugrüner bis schwarzer Belag	freies Zyanid zu niedrig;	Analysieren, Sollwert einstellen;
	anodische Stromdichte zu hoch;	Anodenfläche vergrößern;
	Elektrolytaustausch zu gering;	Elektrolytbewegung erhöhen;
	Elektrolyttemperatur zu niedrig	Temperatur erhöhen

Fehler	Ursache	Beseitigung
Elektrolytfarbe		
grün bis blau, blaue Schlieren an den Anoden	freies Zyanid zu niedrig	Analysieren, Sollwert einstellen
Stromstärke		
sinkt während der Elektrolyse und Spannung steigt	Anodenbelag (Passivität)	Entfernen des Belages durch Beizen; Gehalt an freiem Zyanid, Anodenfläche und Stromdichte überprüfen und richtigstellen

6.1.3.3. Kupferdiphosphatelektrolyt

Der Kupferdiphosphatelektrolyt besteht aus einer Komplexverbindung, in der das Kupfer in zweiwertiger Form vorliegt.
Beim Ansatz dieses Kupferelektrolyts wird das wasserunlösliche Kupferdiphosphat in einer Lösung von Kaliumdiphosphat unter Komplexbildung aufgelöst.

$$Cu_2P_2O_7 + 3\ K_4P_2O_7 \longrightarrow 2\ K_6\left[Cu(P_2O_7)_2\right]$$

Im Elektrolyt ist das Kupfer als komplexes Anion $\left[Cu(P_2O_7)_2\right]^{6-}$ enthalten. Die Stabilität dieses Komplexes ist jedoch geringer als die des Zyanidkomplexes.
Für eine gute Arbeitsweise des Elektrolyts ist eine über die Komplexbildung hinausgehende Menge an Kaliumdiphosphat erforderlich. Dabei wird zur Kontrolle und Einstellung des Elektrolyts das Verhältnis Kupfer (Cu) : Gesamtdiphosphat (P_2O_7) zugrunde gelegt. Für die Praxis wird ein Verhältnis Cu : P_2O_7 = 1 : 7 bis 1 : 8 empfohlen.
Als Zusätze werden für diesen Elektrolyttyp Phosphate, Zitrate, Oxalate und Ammoniumhydroxid verwendet. Diese Verbindungen ermöglichen die Abscheidung von gleichmäßig feinkörnigen, matten bis halbglänzenden Schichten und verbessern die Anodenlöslichkeit.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung

Kupferdiphosphat	$Cu_2P_2O_7 \cdot 3\ H_2O$	70... 85 g/l
Kaliumdiphosphat	$K_4P_2O_7$	310...380 g/l
Ammoniumhydroxid	NH_4OH (ϱ = 0,9)	1... 2 ml/l

Analysensollwerte:

Kupfer	25... 30 g/l
Diphosphat	200...250 g/l

Arbeitsbedingungen

pH-Wert	8,0... 9,0
Temperatur	50 ... 60 °C
Stromdichtebereich	0,5... 5,0 A/dm^2
Stromausbeute	100%

Bei gutem Elektrolytaustausch durch Strömen oder Einblasen von Luft können katodische Stromdichten bis zu 20 A/dm^2 angewendet werden (z. B. Verkupfern von Stahldrähten in Durchzugsanlagen).

■ Einsatzgebiete

Die alkalischen Kupferdiphosphatelektrolyte werden vorwiegend zur Verkupferung von Stahldraht, bei der Durchkontaktierung "gedruckter Schaltungen" und in der Galvanoformung verwendet. Eine direkte festhaftende Verkupferung von Stahl, Zink oder Aluminium ist nur nach einer speziellen Vorbehandlung möglich. Diese Elektrolyte besitzen wie die zyanidischen Kupferelektrolyte eine gute Streufähigkeit.

6.1.3.4. Kupferfluoroboratelektrolyt

Der Kupferfluoroboratelektrolyt wird aus Kupferfluoroborat und Tetrafluoroborsäure angesetzt. Das Kupfer liegt in diesem Elektrolyt in zweiwertiger Form vor.
Gegenüber dem Kupfersulfat besitzt das Kupferfluoroborat eine größere Löslichkeit, so daß der Kupfergehalt in konzentrierten Elektrolyten auf etwa das Doppelte des Sulfatelektrolyts gesteigert werden kann. Durch die hohen Kupferionenkonzentrationen können höhere Stromdichten angewendet werden.
Zur Erhöhung der Stabilität des Elektrolyts hinsichtlich der Zersetzung des Kupferfluoroborates und zur Abscheidung gleichmäßig feinkristalliner Schichten wird dem Elektrolyt Borsäure zugesetzt.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung

Kupferfluoroborat	$Cu(BF_4)_2$	250...500 g/l
Tetrafluoroborsäure	HBF_4	2... 15 g/l
Borsäure	H_3BO_3	15... 30 g/l

Arbeitsbedingungen

pH-Wert	0,5... 1,5
Temperatur	20 ... 60 °C
Stromdichte	10 ...150 A/dm^2
Stromausbeute	100%

Bei starker Elektrolytbewegung in Strömungszellen können katodische Stromdichten von 400 A/dm^2 und mehr angewendet werden.

■ Einsatzgebiete

Der Kupferfluoroboratelektrolyt wird aufgrund seines relativ hohen Preises nur verwendet, wenn hohe Abscheidungsgeschwindigkeiten gefordert werden. Er ist besonders geeignet für die Abscheidung dicker Kupferschichten auf Drähten, Blechen und Rohren sowie in der Galvanoformung. In den Schicht- bzw. Elektrolyteigenschaften, wie Struktur, Härte, Streufähigkeit und Stromausbeute, bestehen keine wesentlichen Unterschiede zum schwefelsauren Kupferelektrolyt. Eine festhaftende Kupferabscheidung auf Metallen mit elektronegativerem Verhalten, wie Eisen, Zink oder Aluminium, ist ohne Zwischenschichten ebenfalls nicht möglich.

6.1.3.5. Sonstige Kupferelektrolyte

Zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer wurden noch andere Elektrolyttypen entwickelt, die aber im Vergleich zu den beschriebenen Verfahren keine Bedeutung erlangten. Es sind das z. B. Elektrolyte auf der Basis von Sulfamat, Oxalat, Phosphorsäure, Salzsäure, Fluorosilikaten, Azetaten, Nitraten, Formiaten und Aminen.

6.2. Nickel

Chemisches Symbol	Ni
Wertigkeit	2
relative Atommasse	58,70
Dichte	8,90 g/cm^3
Ae Ni^{2+}, theoretisch	1,095 g/Ah
Schmelzpunkt	1452 °C

6.2.1. Eigenschaften

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nickelschichten können in Abhängigkeit von dem Elektrolyttyp und den Arbeitsbedingungen in einem weiten Bereich variiert werden.
Elektrolytisch abgeschiedene Mattnickelschichten besitzen ein weißes, silberähnliches Aussehen mit einem gelben Schein. Sie lassen sich mechanisch leicht auf Hochglanz polieren.
Das reine Elektrolytnickel ist duktil. Es läßt sich schmieden und schweißen. Nickelschichten sind ferromagnetisch.
In seinen chemischen Eigenschaften ist Nickel in neutralen, alkalischen und schwach sauren Lösungen beständig. In der Atmosphäre, in oxydierenden Lösungen und Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, bildet elektrolytisch abgeschiedenes Mattnickel an seiner Oberfläche dichte und festhaftende Oxidschichten. Diese dünnen passivierenden Deckschichten schützen das Nickel gegen Korrosion.
Elektrolytisch abgeschiedene Glanznickelschichten enthalten geringe Mengen an Fremdstoffeinschlüssen. Die Passivierungsneigung und die Beständigkeit dieser Schichtsysteme gegen Korrosion sind dadurch geringer.

Gegenüber verschiedenen anderen Metallen zeichnen sich Nickelschichten durch eine hohe Härte und ein gutes Verschleißverhalten aus.
Die Härte ist von der Struktur des Nickelüberzugs abhängig und kann je nach Elektrolyttyp und Arbeitsbedingungen zwischen 1500 und 6000 N/mm^2 HV betragen.
Eine Zunahme der Härte führt zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit und einer Abnahme der Dehnung. Glanznickelschichten besitzen im allgemeinen eine größere Härte und eine geringere Duktilität als Mattnickelschichten.

Die Nickelüberzüge weisen zum Teil hohe innere Spannungen auf, deren Art und Größe ebenfalls von der Elektrolytzusammensetzung und den Arbeitsbedingungen abhängen. Mattnickelschichten, die aus zusatzfreien Nickelsulfatelektrolyten abgeschieden werden, zeigen hohe innere Zugspannungen. Glanznickelschichten besitzen zum großen Teil geringe Zug- oder Druckspannungen.
Elektrolytnickel wird von reduzierend wirkenden Medien, die zur Auflösung der schützenden Oxidschichten führen, angegriffen.
In seinen einfachen wäßrigen Salzlösungen bildet das Nickel zweiwertige Ionen, die den Lösungen eine charakteristische smaragdgrüne Farbe verleihen.

6.2.2. Anwendungsgebiete

Durch die günstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Nickels steht die elektrolytische Abscheidung dieses Metalls im Umfang und in der Bedeutung mit an der Spitze der galvanischen Verfahren.

Die Schicht- und Elektrolyteigenschaften lassen sich für einen bestimmten Anwendungszweck gezielt und kontrollierbar verändern.
Das größte Anwendungsgebiet findet die elektrolytische Vernicklung im dekorativen Korrosionsschutz. Es werden z. B. Teile von Fahrzeugen, Haushaltgeräten, Beleuchtungskörpern, optischen Geräten sowie Armaturen und Beschlagteile mit dekorativen Nickelschutzschichten versehen. Die zu schützenden Gegenstände bestehen zum größten Teil aus Stahl, Zink, Kupfer oder Messing. In Abhängigkeit vom Einsatzgebiet und dem Grundwerkstoff sind in Standards die Forderungen an die Schichtdicke und das Aussehen der Nickelschichten festgelegt. Die Mindestschichtdicken für Nickelüberzüge liegen nach den Standards zwischen 5 und 40 µm.
Zur Einsparung von Nickel werden bei gleichem oder besserem Korrosionsschutz kombinierte Kupfer/Nickel- bzw. Nickelmehrfachschichten angewendet.
Die Verwendung von dicken Kupferzwischenschichten wird vor allem dann empfohlen, wenn Werkstücke aus Stahl oder Zink mit Nickelschichten $\geq$ 25 µm gefordert werden. Die Dicke der Nickelüberzüge beträgt dabei etwa 50 bis 75% der vorgeschriebenen Gesamtschichtdicke.
Für dekorative Zwecke kommen in den meisten Fällen hoch- bzw. spiegelglänzende Nickelschichten in Betracht. Für bestimmte Anwendungsgebiete, z. B. für optische Geräte, werden auch nichtreflektierende, seidenmatte Nickelschichten gewünscht. In geringem Umfang werden für spezielle Bauteile Schwarznickelüberzüge gefordert.
Da glänzende Nickelschichten besonders in einer SO_2-haltigen Atmosphäre durch die Bildung von Deckschichten aus Oxiden und Sulfaten sehr schnell matt und unansehnlich werden, ist für einen wirkungsvollen dekorativen Korrosionsschutz eine nachträgliche Verchromung erforderlich. Chromschichten verhindern in Abhängigkeit von ihrer Art und Dicke nicht nur das rasche Anlaufen der Nickelschichten, sondern verbessern auch die Korrosionsbeständigkeit des gesamten Schichtsystems Ni/Cr bzw. Cu/Ni/Cr (s. Abschn. 6.3.).
Die Abscheidung von dickeren Nickelschichten für technische Zwecke kommt zum Beispiel für Apparate, Behälter und Bauteile der chemischen und Nahrungsmittelindustrie zur Anwendung. Dabei werden korrosionsbeständige Mattnickelschichten vorwiegend auf Stahlteilen mit Schichtdicken von 0,1 bis 0,5 mm abgeschieden. Nickelschichten sind gegen verschiedene Fette, Öle und Alkohole beständig und gewährleisten bei der Verarbeitung und Aufbewahrung reine Produkte. Sie erhöhen außerdem die Lebensdauer der Anlagenteile.
Verschleißfeste dicke Nickelschichten werden auch zum Regenerieren von Werkzeugen und Maschinenteilen sowie auf Walzen und Zylinder für die Papier- und Textilindustrie abgeschieden.
Ein weiteres Anwendungsgebiet der elektrolytischen Vernickelung ist die Galvanoplastik. Dafür werden spannungsarme Schichten mit geringer Sprödig-

keit und guter Wärmebeständigkeit gefordert. Der Vorteil der Nickelgalvanoplastik gegenüber der Kupfergalvanoplastik besteht dabei in der größeren Härte, Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit der Nickelschichten.

Es kommen spezielle Verfahren zum Abscheiden von Nickelschichten mit niedrigen Eigenspannungen besonders für die Herstellung von Galvanoformen und Schallplattenmatrizen zum Einsatz. Dabei werden Nickelschichten bis zu Dicken von 3 mm - in Sonderfällen auch mehr - abgeschieden.

6.2.3. Verfahrenstechnische Grundlagen

Das elektrolytische Abscheiden von Nickel erfolgt aus schwach sauren Elektrolyten bei pH-Werten von 3,0 bis 5,0.
Die Elektrolyte sind einfache Salzlösungen und werden zweckmäßigerweise nach dem als Metallträger verwendeten Nickelsalz bezeichnet.
In der Reihenfolge ihrer praktischen Bedeutung lassen sich dabei folgende wesentliche Elektrolyttypen unterscheiden:

- Nickelsulfatelektrolyt,
- Nickelsulfamatelektrolyt,
- Nickeltetrafluoroboratelektrolyt.

Bestimmte Anionen spielen bei der Nickelabscheidung und -auflösung eine wichtige Rolle, z. B. Chloride, Azetate oder Zitrate. Chloride sind in den meisten Nickelsulfatelektrolyten enthalten. Reine Nickelchloridelektrolyte führen zu harten Schichten. Sie werden deshalb nur für spezielle Zwecke verwendet.
In den wäßrigen Lösungen der genannten Nickelsalze liegt das Nickel-Ion in zweiwertiger Form vor. Die katodische Abscheidung erfolgt nach der Gleichung

$$Ni^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Ni$$

Obwohl das Standardpotential für die Nickelelektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode elektronegativ ist, wird Nickel mit relativ hohen katodischen Stromausbeuten abgeschieden. Die geringere Entladung von Wasser nach der Gleichung

$$2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2$$

ist auf die hohe Überspannung des Wasserstoffs am Nickel und die geringe Aktivität desselben in dem Nickelelektrolyt zurückzuführen.

Die Stromausbeute an Nickel liegt in den meisten Elektrolyten über 90%. Sie steigt proportional mit der Stromdichte, dem pH-Wert und dem Gehalt an Nickelionen. Die katodische Stromausbeute wird durch organische Zu-

sätze, die an der Katode reduziert werden, oder durch Verunreinigungen, z. B. Nitrate, Chromate, verringert.
Die Streufähigkeit ist im Vergleich zu den Metall-Komplexelektrolyten gering. Sie ist aber etwas besser als im sauren Kupferelektrolyt. Unter Berücksichtigung, daß Nickel mit relativ niedriger Polarisation abgeschieden wird, läßt sich die Streufähigkeit nur in geringem Maße beeinflussen. Organische Elektrolytzusätze verringern im allgemeinen die Streufähigkeit.

Eine echte Einebnung im Nickelelektrolyten wird durch Zusatz verschiedener organischer Verbindungen erreicht. Die Fähigkeit der Einebnung spielt bei den Vernicklungsverfahren für den dekorativen Korrosionsschutz eine entscheidende Rolle. Durch den Einsatz von Nickelelektrolyten mit hoher Einebnungswirkung können erhebliche Kosten in der mechanischen Oberflächenbearbeitung durch den Wegfall bzw. die Reduzierung von Arbeitsstufen, wie Feinstschleifen, Bürsten und Glänzen, eingespart werden.
Die elektrolytische Abscheidung von Nickel kann direkt auf Eisen, Stahl, Kupfer und verschiedenen Kupferlegierungen erfolgen. Bleihaltige Kupferlegierungen, Zinn und Zink werden vor der Vernicklung mit einer Zwischenschicht aus einem zyanidischen Kupferelektrolyt versehen, da sonst keine Haftfestigkeit des Nickelüberzugs mit dem Grundmetall erreicht wird.
Für Aluminium und seine Legierungen ist eine besondere Behandlung erforderlich. In den meisten Fällen wird das Zinkatbeizverfahren angewendet. Hierbei scheidet sich durch Ionenaustausch auf dem Aluminium eine dünne Zinkschicht ab, die anschließend verkupfert und vernickelt werden kann.

Festhaftende metallische Schichten auf Aluminium werden auch durch eine kurze Zwischenbehandlung in einem Ni/Zn-Fluoroboratelektrolyt erzielt. Aufgrund des stark elektronegativen Charakters des Aluminiums ist eine Vernicklung nur für bestimmte technische Zwecke zu empfehlen. Im dekorativen Korrosionsschutz haben sich vernickelte Aluminiumgegenstände nicht bewährt, da durch Poren oder Verletzungen der Schutzschicht das darunterliegende Aluminium oxydiert und den Überzug in Form von Blasen abhebt.
Bei allen Vernicklungsverfahren ist eine besonders sorgfältige Auswahl und Durchführung der Vorbehandlung erforderlich.

6.2.3.1. Nickelsulfatelektrolyte

Die Nickelsulfatelektrolyte besitzen in der Praxis die größte Bedeutung. Sie sind relativ einfach zusammengesetzt und werden für die Abscheidung von matten, halbglänzenden und glänzenden Nickelschichten verwendet.

Der Ansatz der meisten Nickelsulfatelektrolyte erfolgt nach einem Vorschlag des Amerikaners O. P. WATTS (1916). Die heute in geringen Modifikationen verwendeten Grundzusammensetzungen werden deshalb auch "WATTSsche Elektrolyte" genannt.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung

Nickelsulfat	$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$	300...350 g/l
Natriumchlorid	NaCl	20... 25 g/l
Borsäure	H_3BO_3	30... 40 g/l
Analysensollwerte:		
Nickel		60... 70 g/l
Chlorid (Cl^-)		12... 15 g/l
Borsäure		30... 40 g/l

■ Ansatz

Die für ein berechnetes Volumen erforderlichen Salzmengen werden in etwa 60 bis 80 °C warmem, enthärtetem oder entionisiertem Wasser gelöst. Bei dem Herstellen konzentrierter Lösungen ist zu beachten, daß eine Volumenzunahme eintritt. Die vorgelegte Wassermenge soll deshalb etwa zwei Drittel des Elektrolytvolumens betragen. Das Auflösen der Salze geschieht am besten in kleinen Mengen unter ständiger Bewegung der Flüssigkeit durch Rühren oder Zufuhr von ölfreier Luft. Zur Entfernung von Eisenverunreinigungen, die durch das Nickelsulfat eingetragen werden können, wird der erwärmte Elektrolyt zunächst mit einer Natriumhydroxid- oder Natriumkarbonatlösung (10%ig) auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt. In die 60 bis 80 °C warme Lösung gibt man 5 ml/l Wasserstoffperoxid (30%ig) und läßt es in dem Temperaturbereich einige Stunden einwirken. Gelöste Eisenverbindungen fallen dabei als Eisen(III)-hydroxid $Fe(OH)_3$ aus.
Der Elektrolyt wird anschließend filtriert und mit enthärtetem oder entionisiertem Wasser auf das vorgeschriebene Volumen aufgefüllt. Der pH-Wert des Elektrolyts wird mit einer 10%igen Lösung von chemisch reiner Schwefelsäure eingestellt.
Vor Inbetriebnahme ist ein Durcharbeiten des Nickelelektrolyts mit niedrigen Stromdichten bei den Arbeitstemperaturen zu empfehlen. Dabei soll zur Entfernung evtl. vorhandener Kupferverunreinigungen die katodische Stromdichte kleiner als 0,1 A/dm^2 sein. Als Katoden sind vernickelte Stahlbleche geeignet. Glanzzusätze und Netzmittel werden erst nach einem nochmaligen Filtern des Grundelektrolyts zugegeben.
Vor Inbetriebnahme des Elektrolyts sind eine Kontrollanalyse und eine Abscheidungsprobe durchzuführen. Die Abscheidungsprobe soll bei Glanznickelelektrolyten vor Zugabe des Glanzzusatzes erfolgen. Sie wird unter den vorgesehenen Arbeitsbedingungen vorgenommen und ermöglicht nach dem Aussehen der abgeschiedenen Schicht eine Kontrolle über die ordnungsgemäße Durchführung des Ansatzes und der Reinigung des Elektrolyts. Die Inbetriebnahme als Mattnickelelektrolyt oder die Zugabe organischer Zusätze

zur Glanzbildung usw. kann nur dann erfolgen, wenn bei der Arbeitsprobe eine feinkörnige und gleichmäßig hellmatte Nickelschicht erhalten wird. Anderenfalls ist der Reinigungsprozeß (Durcharbeiten oder H_2O_2-Behandlung) zu wiederholen.

■ Arbeitsbedingungen

Die Arbeitsbedingungen des Nickelsulfatelektrolyts unterscheiden sich im wesentlichen in der Stromdichte, Temperatur und der Bewegung in Abhängigkeit vom Einsatz der Vernicklung in Apparaten für Gestell- oder Kleinteile bzw. in Spezialanlagen. Die anwendbare katodische Stromdichte und damit die Abscheidungsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Metallionenkonzentration, der Temperatur sowie der Art und Intensität der Elektrolyt- oder Katodenbewegung. Alle diese Bedingungen, die zu einem hohen Angebot an entladungsfähigen Nickelionen bei dem Abscheidungsprozeß führen, erlauben die Anwendung optimaler Katodenstromdichten. Bis auf wenige Ausnahmen werden deshalb in der Praxis Elektrolyte mit einem hohen Gehalt an Nickelsulfat (300 bis 500 g/l) eingesetzt. Diese arbeiten bei Temperaturen über 50 °C und werden als Hochleistungselektrolyte bezeichnet.

Matt- und Glanzvernicklung von Gestellteilen

pH-Wert	4,0... 4,5
Temperatur	20 ...70 °C
Stromdichte	0,5...10 A/dm^2
Spannung	2 ... 4 V
Stromausbeute	etwa 95%

Für hohe Stromdichten sind eine Katoden- oder Elektrolytbewegung bzw. beide Bewegungsarten erforderlich. Die Art der Elektrolytbewegung muß bei Glanznickelelektrolyten beachtet werden. Verschiedene Elektrolyte mit leicht oxydierbaren Glanzzusätzen oder stark schäumenden Tensiden dürfen nicht durch Druckluft bewegt werden.
In Spezialanlagen z. B. zur Vernicklung von Drähten können bei einer intensiven Elektrolytbewegung katodische Stromdichten bis zu 30 A/dm^2 oder auch darüber angewendet werden.

Matt- und Glanzvernicklung von Kleinteilen

pH-Wert	4,0... 4,5
Temperatur	20 ...50 °C
Stromdichte	0,5... 2 A/dm^2
Spannung	12 ...15 V
Stromausbeute	etwa 95%

■ Anoden

Für die elektrolytische Vernicklung werden verschiedene Anodensorten angeboten, die sich in den Herstellungsverfahren, dem Reinheitsgrad und einem bestimmten Gehalt an Depolarisatoren unterscheiden.
Die Nickelanoden werden als Platten, Knüppel oder auch als Schüttgut in Form von Kugeln (pellets), Scheiben (rounds) oder quadratischen Stücken (squares) geliefert.
Die am meisten verwendeten Anodensorten sind

- Walznickelanoden mit einem Nickelgehalt von mindestens 99,2%,
- Elektrolytnickelanoden mit einem Nickelgehalt von mindestens 99,8%,
- schwefeldepolarisierte Nickelanoden mit einem Nickelgehalt von mindestens 99,2% und einem Sehwefelgehalt von 0,02 bis 0,04%.

Die Angaben des Nickelgehalts schließen einen geringen Anteil von höchstens 0,1% Kobalt mit ein.
Die elektrolytische Auflösung der Nickelanoden erfolgt nach der Gleichung

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2\ e^-$$

Die Auswahl der Anodensorte hängt vom Elektrolyttyp und den Arbeitsbedingungen ab.
Bei dem Einsatz von nichtdepolarisierten Walznickel- und Elektrolytnickelanoden für die Vernicklung von Gestell- und Kleinteilen darf die anodische Stromdichte 3 A/dm^2 nicht überschreiten. Höhere anodische Stromdichten führen zur Passivität. Die Anoden lösen sich nicht mehr auf. Es entstehen Sauerstoff und Chlor, wobei der pH-Wert des Elektrolyts sinkt. Durch die Störung des Elektrolytgleichgewichts kommt es zur Abscheidung von unbrauchbaren Nickelschichten.
Nickelsulfatelektrolyte, die für hohe Katodenstromdichten vorgesehen sind, müssen unter Berücksichtigung des anwendbaren Oberflächenverhältnisses der Elektroden, mit depolarisierten Platten- oder Knüppelanoden bzw. mit Anodenschüttgut betrieben werden. Bei der Auswahl des Anodenschüttgutes wird wegen der gleichmäßigen Auflösung und der geringen Schlammbildung eine schwefeldepolarisierte Anodensorte bevorzugt.
Der Einsatz von Anodenschüttgut erfolgt für Nickelsulfatelektrolyte im Titancontainer.
Als Umkleidungen der Anoden und Container eignen sich Gewebe aus Polyvinylchlorid, Polyamid und Baumwolle.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Der Metallträger im Nickelsulfatelektrolyt ist das Nickelsulfat, das in den meisten Fällen als Heptahydrat ($NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$) zur Anwendung kommt.
Nickelsulfat ist in Wasser gut löslich (378 g/l bei 20 °C). Es dissoziiert unter Bildung von zweiwertigen Ionen nach der Gleichung

$$NiSO_4 \rightleftharpoons Ni^{2+} + SO_4^{2-}$$

Nickelsulfat wird unter Berücksichtigung der Löslichkeit und der zur Abscheidung erforderlichen weiteren anorganischen Salze in Konzentrationen von 200 bis 350 g/l verwendet.
Zur Pufferung des Nickelsulfatelektrolyts wird in den meisten Fällen Borsäure (H_3BO_3) verwendet. Die Borsäure dissoziiert bei pH-Werten > 4 nach folgender Gleichung:

$$H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$$

Im pH-Bereich von 4,0 bis 5,0 werden für eine ausreichende Pufferung des Elektrolyts bei hohen Abscheidungsstromdichten Borsäurekonzentrationen von 20 bis 40 g/l benötigt.
Borsäure besitzt in Elektrolyten mit hohem Nickelsulfatgehalt eine relativ geringe Löslichkeit. Beim Ansatz oder Abkühlen des Elektrolyts kann Borsäure auskristallisieren. Vor der Filtration des Elektrolyts muß durch Erwärmen und Rühren die Borsäure wieder gelöst werden.
Zum Einhalten des pH-Wertes im Nickelsulfatelektrolyt können auch verschiedene organische Säuren, wie Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure oder Milchsäure, verwendet werden.
Der Zusatz von Chloriden verhindert die Passivität der Nickelanoden. Unabhängig von der Art des Kations genügt ein Cl-Gehalt von 10 bis 15 g/l. Als Chloride kommen vor allem Nickelchlorid $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ und Natriumchlorid NaCl zur Anwendung.
Neben den genannten Hauptbestandteilen eines Nickelsulfatelektrolyts werden organische Verbindungen als Elektrolytzusätze verwendet. Bereits durch geringe Mengen organischer Zusätze können die Elektrolyt- und Schichteigenschaften gezielt verändert werden. Von technischem Interesse sind z. B.

- Glanzbildung,
- Einebnung,
- Verhinderung von Poren,
- Erhöhung der Härte,
- Verringerung der Eigenspannungen.

Der dekorative Korrosionsschutz ist das Hauptanwendungsgebiet des Nickelsulfatelektrolyts. Hier sind organische Verbindungen erforderlich, die das Abscheiden von möglichst glänzenden, eingeebneten und duktilen Nickelüberzügen ermöglichen.
Die handelsüblichen Glanzzusätze bestehen aus verschiedenen organischen Verbindungen, die nach dem strukturellen Aufbau und der Wirkungsweise eingeteilt werden in

- Glanzbildner 1. Klasse,
- Glanzbildner 2. Klasse.

Die Glanzbildner 1. Klasse umfassen hauptsächlich aromatische Sulfonverbindungen (Sulfonate, Sulfamide, Sulfimide). Sie sind in dem schwachsauren Nickelelektrolyt unveränderlich anionisch und relativ unkritisch in der Konzentration. Ein viel verwendeter Vertreter dieser Glanzbildnerklasse ist das Natriumsalz des Benzoesäuresulfimids (Saccharin).
Ohne Zusätze der Glanzbildner 2. Klasse werden mit diesen Sulfonderivaten nur feinkörnige bis glänzende Überzüge abgeschieden. Eine echte Einebnung wird dabei nicht erzielt.
Die Glanzbildner 2. Klasse sind häufig kationisch und kritisch in der Konzentration. Sie können nicht allein im Nickelelektrolyt verwendet werden, da sie in vielen Fällen zu hochglänzenden,aber spröden Schichten mit hohen Eigenspannungen und schlechter Haftfestigkeit auf dem Grundmetall führen. Viele Glanzbildner 2. Klasse besitzen eine einebnende Wirkung. Bekannte Zusätze dieser Art sind z. B. Butindiol-(1,4), Kumarin oder verschiedene Pyridinderivate. Durch eine geeignete Kombination mit den Glanzbildnern 1. Klasse können der Glanzgrad und die Einebnungswirkung verstärkt werden.
In den handelsüblichen Glanzzusätzen sind meistens ein Glanzbildner 1. Klasse, ein oder mehrere Glanzbildner 2. Klasse und ein Tensid enthalten.
Tenside (Netzmittel) verhindern die Bildung von Poren in der Nickelschicht. Ihre Wirkung besteht darin, daß sie die Grenzflächenspannung des Elektrolyts an der Katode und die Oberflächenspannung des Elektrolyts verringern. Dadurch wird das Entweichen des molekularen Wasserstoffs, der die Porenbildung im Nickelüberzug verursacht, erleichtert (s. Abschn. 6.2.3.).
Als Tenside für Nickelelektrolyte werden bevorzugt unverzweigte Alkylhydrogensulfate mit 10 bis 14 C-Atomen verwendet. Für Glanznickelelektrolyte wird in den meisten Fällen Natriumdodecylsulfat eingesetzt.
Die Härte der Nickelschichten kann u. a. durch organische Verbindungen erhöht werden. Glanznickelschichten sind meist härter als Mattnickelschichten. Als Härtebildner für Mattnickelelektrolyte werden in vielen Fällen aromatische Sulfonverbindungen verwendet, die auch als Glanzbildner 1. Klasse bekannt sind.
Zur Verringerung der hohen Zugspannungen von Mattnickelschichten, die aus einem zusatzfreien Grundelektrolyt z. B. für die Galvanoformung abgeschieden werden, eignen sich ebenfalls verschiedene aromatische Sulfonsäuren. Diese Zusätze werden als "Spannungsminderer" oder "Antistress-Mittel" bezeichnet. Eine besondere Bedeutung hat das Saccharin, das in einem Elektrolyt des Watts-Typs (s. in diesem Abschn.) bereits in einer Konzentration von 40 bis 50 mg/l zu spannungsarmen Schichten führt.
Die Wirkung von organischen Zusätzen auf die Struktur und Schichteigenschaften zeigen die mikroskopischen Querschliffaufnahmen (Bild 6.2 a, b, c).

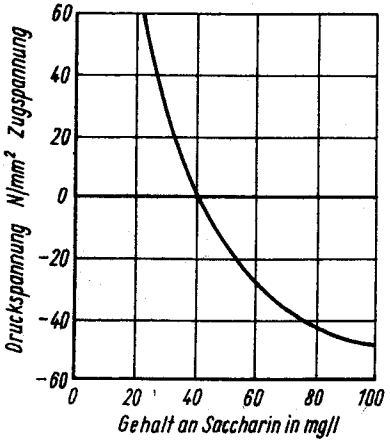
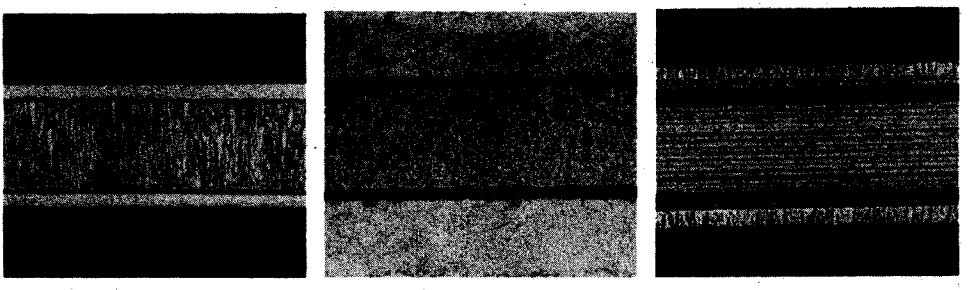


Bild 6.1
Einfluß von Saccharin auf die "Inneren Spannungen 1. Art"



a) *b)* *c)*

a) Mattnickel b) Halbglanznickel c) Glanznickel

Bild 6.2. Strukturen von Nickelschichten (Vergrößerung 500 : 1)

Matte Nickelschichten aus einem zusatzfreien Elektrolyt zeigen ein Kristallwachstum mit einer deutlichen Orientierung der Kristalle in Feldlinienrichtung (Bild 6.2a).
Durch einen Gehalt von 2 g/l Saccharin als Glanzbildner 1. Klasse werden feinkörnige und halbglänzende Nickelschichten erhalten (Bild 6.2b).
Handelsübliche Glanznickelelektrolyte erzeugen durch die Glanzbildnerkombination hochglänzende und eingeebnete Nickelschichten mit einem rhythmisch lamellaren Gefüge ohne nachweisbare Textur (Bild 6.2c).

Nickelschichten (Bild 6.2)		Inn. Spannungen 1. Art N/mm^2	Mikrohärte bei 0,2 N N/mm^2	Schwefelgehalt %
Mattnickel	(a)	150... 250	1500...2000	≤ 0,005
Halbglanznickel	(b)	-50...-100	2500...3000	0,03...0,04
Glanznickel	(c)	10... -50	4000...6000	0,05...0,1

■ Verfahren im dekorativen Korrosionsschutz

Zum Abscheiden von dekorativen Nickelschutzschichten werden vorwiegend Glanznickelelektrolyte eingesetzt.
Glanznickelschichten weisen jedoch unter gleichen Bedingungen eine geringere Korrosionsbeständigkeit als polierte Mattnickelschichten aus zusatzfreien Elektrolyten auf. Das wird vor allem auf den Gehalt an nichtmetallischer Substanz zurückgeführt, die während der Abscheidung in die Schicht eingebaut wird. Besonders der Einbau von Schwefel setzt die Korrosionsbeständigkeit schon bei relativ geringen Mengen stark herab.
Die technischen und ökonomischen Vorteile der Glanzvernicklung sind jedoch so groß, daß innerhalb des Schichtsystems Glanznickel/Chrom andere Wege zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit gefunden wurden.

- Doppelnickel (Duplex- oder Bi-Nickel)

Bei diesem Verfahren handelt es sich um die Abscheidung von zwei aufeinanderfolgenden Nickelschichten, die sich im Potential und der Polarisationscharakteristik unterscheiden.
Zu diesem Zweck wurden Verfahren zur Abscheidung von halbglänzenden und einebnenden Nickelschichten entwickelt, die gegenüber den Glanznickelschichten ein elektropositiveres Potential aufweisen. Diese Halbglanz-Nickelschichten besitzen meist eine säulenförmige Struktur und sind schwefelärmer als die Glanznickelschichten. Sie werden aus dem Nickelsulfatelektrolyt mit Zusatz von geringen Mengen schwefelfreier organischer Verbindungen, z. B. Kumarin, abgeschieden. Die Glanznickelschicht kann in den meisten Fällen ohne Zwischenspülen direkt aufgetragen werden.
Die Schichtkombination Halbglanznickel/Glanznickel verzögert bei einem Durchdringen der Glanznickelschicht den Korrosionsangriff, indem sich die Auflösung des elektronegativeren Glanznickels an der Grenze der beiden Schichten bevorzugt nach der Breite ausdehnt.
Das Schichtdickenverhältnis Halbglanznickel : Glanznickel soll etwa 2 : 1 betragen.

- Dreifachnickel (Tri-Nickel)

Bei der Dreifachvernicklung werden drei Nickelschichten hintereinander abgeschieden. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem Doppelnickelverfahren lediglich dadurch, daß zwischen der Halbglanznickelschicht und der Glanznickelschicht eine dünne Nickelschicht mit einem hohen Schwefelgehalt von 0,1 bis 0,2% abgeschieden wird. Die Dicke dieser schwefelreichen Nickelschicht beträgt etwa 1 bis 2 µm. Sie kann entweder in dem vorhandenen Glanznickelelektrolyt durch Veränderung der Stromdichte bzw. mit Wechselstromüberlagerung oder in einem separaten Nickelelektrolyt mit einer speziellen Glanzbildnerkombination erzeugt werden.

- Mikroporige und mikrorissige Vernicklung

Eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit im Schichtsystem Glanznickel/Chrom läßt sich außerdem dadurch erreichen, daß auf den Glanznickelschichten dünne Nickelschichten abgeschieden werden, die zu einer Erhöhung der Poren- oder Rißzahl in den Chromschichten führen.
Im praktischen Einsatz ist die Glanznickelschicht die Anode im Korrosionselement Glanznickel/Chrom. Durch eine gleichmäßige Anzahl von Poren und Rissen im Chrom wird eine größere Nickelfläche freigelegt und die lokale Korrosionsstromdichte am elektronegativeren Nickel verringert.

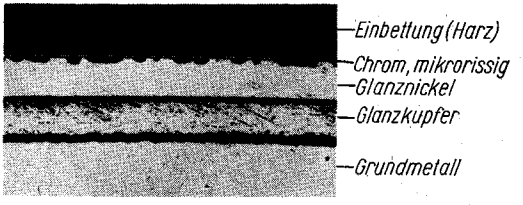


Bild 6.3
Mikrorissige Chromschicht mit Korrosionsnarben im Querschliff
(Vergrößerung 500 : 1)

Zur Herstellung von mikroporigen Chromschichten wird ein Nickelsulfatelektrolyt mit nichtmetallischen Schwebeteilchen oder organischen Zusätzen benutzt. Bei der Abscheidung einer etwa 1 µm dicken Nickelschicht kommt es zu zahlreichen Einschlüssen oder Poren, die von der darauffolgenden dekorativen Chromschicht nicht bedeckt werden.
Die Herstellung von mikrorissigen Chromschichten kann über eine spannungsreiche mikrorissige Nickelschicht mit einer Dicke von etwa 2 µm aus einem Chloridelektrolyt mit organischen Zusätzen erfolgen.
Mikrorissige Chromschichten lassen sich außerdem direkt aus einem speziellen Chromelektrolyt auf Glanznickelschichten abscheiden (s. Abschn. 6.3.5.1.).

- Nickelschichten mit seidenmattem Effekt

Spezielle Forderungen nach dekorativen Nickel- bzw. Nickel-/Chromschichten, die nicht glänzen und blenden, hohe Griffestigkeit aufweisen sowie modischen Ansprüchen gerecht werden, können durch verschiedene Verfahren erreicht werden:

1. Mattieren des Substrates durch mechanische Bearbeitungsmethoden (Strahlen, Schleifen, Bürsten); Glanzvernickeln (s. Abschn. 6.2.3.1.);
2. Abscheiden einer Grundkupferschicht aus einem schwefelsauren Kupferelektrolyten mit Zusätzen (s. Abschn. 6.1.3.1.), die zu einer gleichmäßigen und feinkörnigen Topografie der Kupferschicht führen; anschließend Glanz- oder Halbglanzvernickeln;

3. Nickelschicht aus einem Glanznickel- oder Halbglanznickelelektrolyten mit unlöslichen Zusätzen (z. B. Kaolin), die in feinstverteilter Form in die Schicht eingebaut werden (Dispersionsverfahren);
4. Nickelschicht aus einem Glanz- oder Halbglanznickelelektrolyten mit Zusätzen, die bei der Arbeitstemperatur emulgieren und während der Abscheidung gleichmäßige Mikrounebenheiten in der Nickelschicht verursachen (Emulsionsverfahren).

Das Dispersionsverfahren erfordert eine gute Durchmischung mit ölfreier Druckluft.
Bei dem Emulsionsverfahren wird der Elektrolyt im Kreislauf gefahren, und die Zusätze werden in einem gesonderten Behälter bei niedrigerer Temperatur dosiert.
Zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und Erhöhung der Griffestigkeit werden die seidenmatten Nickelschichten nach den bekannten Technologien verchromt.

- Nickel-Eisen-Legierungselektrolyte

Zur Einsparung von Nickel werden beim dekorativen Korrosionsschutz an Stelle der Glanznickelelektrolyte in zunehmendem Maße Nickel-Eisen-Legierungselektrolyte eingesetzt. Die Nickel-Eisen-Schichten mit einem Eisengehalt von vorzugsweise 20 bis 30% entsprechen den üblichen Glanznickelschichten in bezug auf Glanzgrad, Einebnung und Duktilität. Sie lassen sich besonders gut verchromen und ergeben in Verbindung mit den für dekorative Zwecke üblichen Chromschichten von 0,3 bis 1,5 µm Dicke vergleichbare Korrosionsschutzwerte wie das System Glanznickel/Chrom.

Nickel-Eisen-Legierungselektrolyte werden mit ökonomischem Vorteil besonders dort eingesetzt, wo während der Elektrolyse Eisenwerkstücke angegriffen werden können, z. B. im Inneren von Rohren, in Bohrungen, Nuten und Bördelungen.
Zusammensetzung und Arbeitsbedingungen (s. Abschn. 6.9.4.2.).

In Abhängigkeit vom Typ des Nickelelektrolyts können außer den in nachstehender Tabelle aufgeführten Fehlern weitere auftreten, die sich z. B. bei der Glanzvernicklung auf den Glanz der Schichten und die Einebnung auswirken. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Zusätze sind spezielle Empfehlungen zur Beseitigung nicht möglich.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Vernickeln:

Fehler	Ursachen	Beseitigung
Nickelschicht		
keine Haftfestigkeit (Blasen, "Abblättern")	Grundmetall ungeeignet;	Grundmetall austauschen oder Zwischenschichten anwenden;

Fehler	Ursachen	Beseitigung
	Reinigung ungenügend;	Vorbehandlung überprüfen, Elektrolyte und Lösungen verstärken bzw. erneuern;
	Spülen ungenügend, Spülwasser verunreinigt;	Spülstufen bzw. Wasserzufluß erhöhen, Spülwasser erneuern und bewegen;
	organische Verunreinigungen	Abkochen des Elektrolyts mit Oxydationsmitteln (z. B. H_2O_2; $KMnO_4$; $(NH_4)_2S_2O_8$), Filtrieren; Aktivkohlebehandlung, Filtrieren
spröde, brüchig	organische Verunreinigungen;	siehe Verfahren unter "keine Haftfestigkeit";
	Überdosierung von Zusätzen;	Zugabe einstellen, Durcharbeiten des Elektrolyts;
	Fremdmetalle:	
	Kupfer	Durcharbeiten des Elektrolyts (Stromdichte < 0,05 A/dm^2);
	Eisen	Abkochen des Elektrolyts mit Oxydationsmitteln z. B. H_2O_2; $KMnO_4$; $(NH_4)_2S_2O_8$, Filtrieren;
	Zink	Ausfällen mit Natriumhydroxid oder Durcharbeiten des Elektrolyts;
	pH-Wert zu hoch	pH-Wert mit verdünnter H_2SO_4 richtigstellen
rauh	Schwebestoffe im Elektrolyt	Filtrieren (Anodenumkleidung überprüfen)
Ecken und Kanten rauh ("angebrannt")	Stromdichte zu hoch;	Stromdichte verringern (Elektrodenabstand überprüfen);
	Temperatur zu niedrig;	Temperatur erhöhen;

Fehler	Ursachen	Beseitigung
	pH-Wert zu hoch;	pH-Wert mit verdünnter H_2SO_4 einstellen (Borsäuregehalt überprüfen);
	Bewegung ungenügend	Katoden- oder Elektrolytbewegung erhöhen;
Poren	Netzmittelgehalt zu gering;	Netzmittel zugeben;
	organische Verunreinigungen;	siehe Verfahren unter "keine Haftfestigkeit";
	Verunreinigung durch Eisen;	Ausfällen und Filtrieren;
	pH-Wert zu hoch oder zu niedrig	pH-Wert richtigstellen (Borsäuregehalt überprüfen)
dunkle Flecke, schwarze Streifen	Fremdmetalle (Kupfer, Zink, Eisen);	siehe Verfahren unter "spröde und brüchig";
	organische Verunreinigungen	siehe Verfahren unter "keine Haftfestigkeit"
katodische Stromausbeute zu niedrig	pH-Wert zu niedrig;	pH-Wert richtigstellen;
	Verunreinigungen durch Chromate;	zu Cr(III)-Verbindungen reduzieren und ausfällen;
	Verunreinigungen durch Nitrate oder Phosphate	Elektrolyt neu ansetzen
Glanz ungenügend	Glanzzusatz zu gering;	Zusatz erhöhen (Vorschrift beachten!)
	organische Verunreinigungen;	siehe Verfahren unter "keine Haftfestigkeit";
	Fremdmetalle (Kupfer, Zink, Eisen);	siehe Verfahren unter "spröde und brüchig";
	Grundmetall oder Zwischenschicht zu rauh	Glätte der Unterlage verbessern
weiße Flecke	Reinigung des Grundmetalls ungenügend;	Vorbehandlung überprüfen, Elektrolyte und Lösungen verstärken bzw. erneuern;

Fehler	Ursachen	Beseitigung
	Netzmittelgehalt zu niedrig	Netzmittel zugeben
Anoden		
Grieß- und Flitterbildung	Anodenmaterial ungeeignet	Anoden austauschen
keine Auflösung, Gasentwicklung (Passivität)	anodische Stromdichte zu hoch;	Anodenfläche vergrößern;
	Chloridgehalt zu gering	Analysieren, Chloridgehalt erhöhen;
	Anodenmaterial ungeeignet	depolarisierte Nickelanoden einsetzen

6.2.3.2. Nickelsulfamatelektrolyt

Der Metallträger im Sulfamatelektrolyt ist das Nickelsalz der Sulfamidsäure. Es kann durch Umsetzen von Nickelkarbonat mit der Sulfamidsäure hergestellt werden.

$$NiCO_3 + 2\ NH_2SO_3H \longrightarrow Ni(NH_2SO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Zum Puffern des Elektrolyts wird Borsäure verwendet. Geringe Konzentrationen von Chloriden sind zur Verhinderung der Anodenpassivität zu empfehlen.
Die Nickelschichten aus dem Sulfamatelektrolyt weisen im allgemeinen geringere innere Spannungen (Zugspannungen) als die Überzüge aus dem zusatzfreien Sulfatelektrolyt auf. Die Art und Höhe der Eigenspannungen können durch Elektrolytzusätze und durch die Arbeitsbedingungen beeinflußt werden.
Als Elektrolytzusätze kommen Härtebildner, Spannungsminderer und Netzmittel in Betracht. Es sind zum großen Teil die gleichen organischen Verbindungen, die auch im Nickelsulfatelektrolyt Anwendung finden (s. Abschn. 6.2.3.1.).
Der Nickelsulfamatelektrolyt erlaubt die Abscheidung von dicken, spannungsarmen Nickelschichten mit hohen Abscheidungsgeschwindigkeiten.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung

Nickelsulfamat	$Ni(NH_2SO_3)_2$	300...400 g/l
Borsäure	H_3BO_3	30... 40 g/l
Nickelchlorid	$NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$	10... 30 g/l
Arbeitsbedingungen		
pH-Wert		3,5... 4,5
Temperatur		20... 60 °C
Stromdichte		5... 20 A/dm^2

Bei starker Elektrolytbewegung können Stromdichten bis 50 A/dm^2 angewendet werden. Depolarisierte Anoden sind erforderlich (s. Abschn. 6.2.3.1.).

■ Einsatzgebiete

Durch die Möglichkeit der Abscheidung von dicken Nickelschichten mit geringen Eigenspannungen bei relativ hohen Katodenstromdichten wird der Sulfamatelektrolyt hauptsächlich in der Nickelgalvanoplastik eingesetzt. Dieser Elektrolyt wird bevorzugt zur Herstellung von Schallplattenmatrizen (Shells) sowie von Gieß- und Preßformen verwendet. Dünne Zwischenschichten bis zu einer Dicke von 5 µm finden bei elektronischen Bauelementen zum Einsparen von Edelmetallen Anwendung.
Nickelsulfamatelektrolyte erfordern höhere Kosten für Ansatz und Wartung als Sulfatelektrolyte. Sie sind gegen Verunreinigungen besonders empfindlich.

6.2.3.3. Nickelfluoroboratelektrolyt

Der Nickelfluoroboratelektrolyt besteht im wesentlichen aus einer Lösung von Nickelfluoroborat mit einem Überschuß an "freier" Borsäure. Die freie Borsäure dient zur Stabilisierung der Elektrolytzusammensetzung. Zur Verbesserung der anodischen Stromausbeute werden teilweise geringe Zusätze von Nickelchlorid empfohlen, obwohl eine Passivität der Nickelanoden unter praktischen Abscheidungsbedingungen nicht zu erwarten ist. Die gute Löslichkeit der Fluoroborate erlauben Elektrolytansätze mit einem Nickelgehalt von etwa 100 g/l.
Durch die hohe Nickelkonzentration und die starke Pufferung können unter vergleichbaren Arbeitsbedingungen gegenüber dem Sulfatelektrolyt um etwa 50% höhere Katodenstromdichten angewendet werden.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung

Nickelfluoroborat	$Ni(BF_4)_2$	300...400 g/l
Freie Borsäure	H_3BO_3	30... 40 g/l

Die Einstellung des pH-Werts erfolgt mit Tetrafluoroborsäure HBF_4

Arbeitsbedingungen	
pH-Wert	2,5...3,5
Temperatur	40... 80 °C
Stromdichte	5... 20 A/dm^2

■ Einsatzgebiete

Der Fluoroboratelektrolyt wird infolge der anwendbaren hohen Stromdichten zur Abscheidung dicker Nickelschichten auf dem Gebiet der Galvanoplastik und der technischen Vernicklung angewendet.
Die Anwendungsbreite des Fluoroboratelektrolyts ist durch seine relativ hohen Kosten und seine Aggressivität gegenüber verschiedenen Werkstoffen begrenzt.

6.2.3.4. Schwarznickelelektrolyt

Zur Abscheidung von schwarzen Nickelschichten eignen sich Elektrolyte verschiedener Zusammensetzung. In den meisten Fällen wird ein Elektrolyt auf der Basis von Nickelsulfat und Zinksulfat mit Zusätzen von Nickelammoniumsulfat und Natriumthiozyanat verwendet. Das Entstehen der Schwarzfärbung ist theoretisch noch nicht geklärt.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung

Nickelsulfat	$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$	70 ...80 g/l
Zinksulfat	$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	30 ...40 g/l
Nickelammoniumsulfat	$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$	40 ...50 g/l
Natriumthiozyanat	NaCNS	15 ...20 g/l

Arbeitsbedingungen	
pH-Wert	5,5...6,0
Temperatur	20 ...50 °C
Stromdichte	0,1...0,5 A/dm^2

■ Einsatzgebiete

Schwarznickelschichten werden für dekorative oder technische Zwecke zum Beispiel in der optischen Industrie angewendet. Sie sind sehr spröde und werden deshalb nur bis zu Schichtdicken von 2 µm abgeschieden.
Zur Gewährleistung eines Korrosionsschutzes schwarzvernickelter Stahlteile werden in vielen Fällen Zwischenschichten aus Nickel oder Zink aufgetragen. Je nach den Forderungen an das Aussehen der Schwarznickelschichten können matte oder glänzende Zwischenschichten abgeschieden werden. Besonders schöne und gleichmäßige Schwarznickelschichten lassen sich auf frisch abgeschiedenem Zink erzielen.
Für bestimmte Einsatzzwecke werden auf Schwarznickelüberzügen zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit dünne Ölfilme oder farblose Lackschichten aufgetragen.

6.3. Chrom

Chemisches Symbol	Cr
Wertigkeit	3; 6
Relative Atommasse	51,99
Dichte	7,00 g/cm^3
Ae, Cr^{6+} theoretisch	0,323 g/Ah
Schmelzpunkt	1810 °C

6.3.1. Eigenschaften

Elektrolytisch abgeschiedenes Chrom ist silberglänzend und hart. Das Standardpotential von Chrom im aktiven Zustand beträgt -0,56 Volt. Alle Oxydationsmittel wirken auf Chrom passivierend. Bereits die Einwirkung des Luftsauerstoffs führt in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit zur Ausbildung einer dünnen Oxidschicht, die den Korrosionsangriff auf das Chrom verhindert. Chrom nimmt im passiven Zustand mit +1,3 Volt Edelmétallcharakter an. Die Chromschichten behalten ihr glänzendes Aussehen.
Für das Anwendungsgebiet der technischen Verchromung ist die Härte des elektrolytisch abgeschiedenen Chroms entscheidend. Sie beträgt je nach Arbeitsbedingungen HV = 7 500 bis 11 000 N/mm^2. Weitere günstige Eigenschaften sind die Oberflächenglätte, niedrige Reibungszahl, geringe Klebeneigung und hohe Anlaufbeständigkeit. Besonders ist die hohe Verschleißfestigkeit bei reibender und gleitender Beanspruchung hervorzuheben.

Die Chromschichten sind sehr widerstandsfähig gegen den chemischen Angriff von Gasen, Säuren, Alkalien und Salzlösungen. Salzsäure, Flußsäure und heiße konzentrierte Schwefelsäure greifen Chrom stark an.

6.3.2. Anwendungsgebiete

Die günstigen Eigenschaften des elektrolytisch abgeschiedenen Chroms bestimmen seine Anwendungsgebiete zur

- dekorativen Verchromung,
- technischen Verchromung.

Bei der dekorativen Verchromung werden relativ dünne Schichten bis zu einer Dicke von 0,002 mm für folgende Zwecke genutzt:

- Erhöhung der Anlaufbeständigkeit der Schutzschichten,
- Verbesserung des Korrosionsschutzes.

Bei der technischen Verchromung werden überwiegend dicke Schichten bis 0,5 mm - in Sonderfällen auch mehr - unter Beachtung der verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Grenzen für nachstehende Anwendungsfälle abgeschieden:

- Verschleißschutz für reibende und gleitende Beanspruchung,
- Erzeugen von Oberflächen mit geringer Klebeneigung und Benetzbarkeit,
- Aufchromen von verschlissenen bzw. unter Maß geschliffenen Werkstücken.

6.3.3. Verfahrenstechnische Grundlagen

Für die großtechnische Einführung der elektrolytischen Abscheidung von Chrom sind die Patente von E. LIEBREICH und C. G. FINK aus den Jahren 1924 und 1926 von grundlegender Bedeutung. Beide Wissenschaftler erkannten, daß bei dem Abscheiden von Chrom aus einer wäßrigen Chromsäurelösung ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen der Chromsäure und einer zweiten anorganischen Säure - als Fremdsäure bezeichnet - eingehalten werden muß, um eine technisch brauchbare Chromschicht zu erhalten.

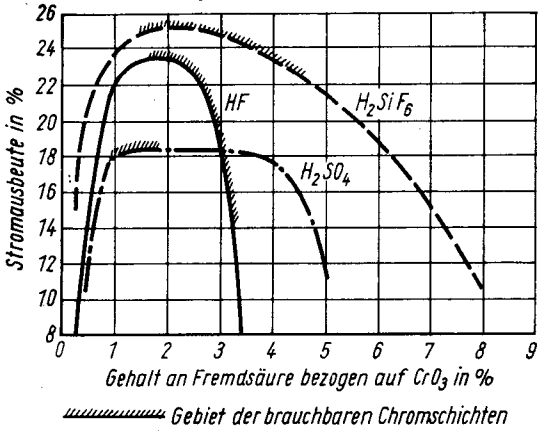


Bild 6.4
Katodische Stromausbeute in Abhängigkeit vom Fremdsäuregehalt

Als wirksame Fremdsäurezusätze sind geeignet:

- Schwefelsäure H_2SO_4,
- Fluorwasserstoffsäure HF,
- Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6,
- Gemisch von Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure bzw. deren Salze.

Durch Erhöhen des Fremdsäureanteils steigt bei gleichbleibender Arbeitstemperatur, Stromdichte und Chromsäurekonzentration die katodische Stromausbeute und damit die Abscheidungsgeschwindigkeit steil an, erreicht einen Höchstwert und fällt danach wieder ab. Dieser Höchstwert der Stromausbeute liegt bei allen drei Fremdsäurearten - unabhängig von der angewandten Katodenstromdichte - bei einem Fremdsäuregehalt von 1 bis 2,5%, bezogen auf das im Elektrolyt enthaltene Chromsäureanhydrid CrO_3.

> Für das Abscheiden technisch brauchbarer Chromschichten ist das optimale Verhältnis Chromsäure/Fremdsäure regelmäßig zu überwachen und zu korrigieren.

Ist der Fremdsäuregehalt zu niedrig, ergeben sich bei konstanter Stromdichte fleckige, regenbogenfarbige Chromschichten. Bei steigendem Fremdsäuregehalt nimmt die Abscheidungsgeschwindigkeit stetig ab; im Extremfall bleibt die Chromabscheidung völlig aus.
Die Stromausbeute steigt in der Reihenfolge Schwefelsäure - Fluorwasserstoffsäure - Kieselfluorwasserstoffsäure an. Fluorwasserstoff- oder kieselfluorwasserstoffsäurehaltige Chromelektrolyte weisen bei gleicher Stromdichte und Arbeitstemperatur eine um 40% höhere Abscheidungsgeschwindigkeit gegenüber schwefelsauren Chromelektrolyten auf. In den Chromelektrolyten mit einem Fremdsäuregemisch aus Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure wird die höhere Stromausbeute der kieselfluorwasserstoffsäurehaltigen Chromelektrolyte erreicht, solange der Gehalt an Schwefelsäure den an Kieselfluorwasserstoffsäure nicht übersteigt.

Der Vorteil der wesentlich höheren Abscheidungsgeschwindigkeit wird bei der technischen Verchromung wirksam, wenn mit hohen Stromdichten in kurzer Expositionszeit dicke Chromschichten abzuscheiden sind.
Bei der dekorativen Verchromung kommt dieser Vorteil infolge der geringen Schichtdicken nicht zur Geltung.
Fluorwasserstoff- bzw. kieselfluorwasserstoffsäurehaltige Chromelektrolyte besitzen folgende Nachteile:

- Geringe Lebensdauer; es reichern sich Zersetzungsprodukte an, die die Chromabscheidung bereits nach relativ kurzer Zeit erheblich beeinträchtigen. Trotz brauchbarer Analysenmethoden zur Fluoridbestimmung lassen sich diese Elektrolytveränderungen nicht nachweisen, und eine Korrek-

tur mit HF oder H_2SiF_6 wird nur in einem begrenzten Zeitraum wirksam.
- Aggressivität gegenüber dem Werkstück- bzw. Gestellmaterial. Diese Elektrolyte stellen deshalb an die Abdecktechnik für das Werkzeug und das Galvanisiergestell besonders hohe Anforderungen.
- Hoher Verschleiß von antimonlegierten Bleianoden. An den Anoden bildet sich eine Sperrschicht aus Bleifluoriden und -silikaten, die die Elektrolysespannung ansteigen läßt und häufiges Reinigen der Anoden erfordert.

Der Abscheidungsbereich der gewünschten harten und glänzenden Chromschichten ist eng begrenzt und im wesentlichen abhängig von der Arbeitstemperatur und der Stromdichte. Für jeden Chromelektrolyten läßt sich ein Arbeitsdiagramm aufstellen, aus dem das Abscheidungsgebiet von glänzendem, hartem Chrom zu ersehen ist.

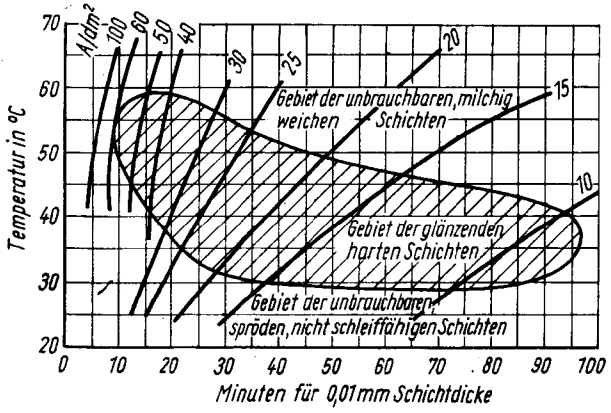


Bild 6.5. Stromdichte-, Temperatur-, Schichtdickendiagramm der elektrolytischen Chromabscheidung

In Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur und der Stromdichte ergeben sich die aus dem nachstehenden Schema erkennbaren Modifikationen der elektrolytisch abgeschiedenen Chromschicht. So scheidet sich bei konstanter Arbeitstemperatur mit steigender Stromdichte ein milchiges, relativ weiches Chrom ab. Es folgt der Abscheidungsbereich der gewünschten glänzenden und harten Chromschicht. Bei weiterem Erhöhen der Stromdichte werden dann nur noch graue und spröde, nicht mehr polierbare und beim Nachschleifen zum Ausbrechen neigende Chromschichten abgeschieden.

Eine Chromschicht weist ihre größte Härte auf, wenn sie in glänzender Modifikation vorliegt.

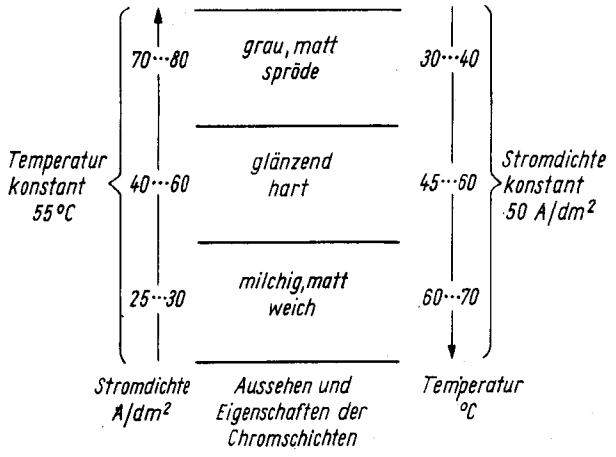


Bild 6.6. Modifikation der elektrolytisch abgeschiedenen Chromschicht in Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte

Die drei typischen Abscheidungsformen des Chroms unterscheiden sich durch ihre Kristallgröße. Charakteristisch für die glänzenden, harten Chromschichten mit Korngrößen kleiner 0,1 µm ist, daß sie von einem Netzwerk an Rissen durchzogen sind. Die matten, spröden und milchigen, weichen Chromschichten dagegen werden meist rißfrei, jedoch kristallin mit Korngrößen bis zu 100 µm abgeschieden. Die Rißbildung wird als Folge von Schrumpfspannungen erklärt, die durch die Diffusion von Wasserstoff in das Chromgitter entstehen.

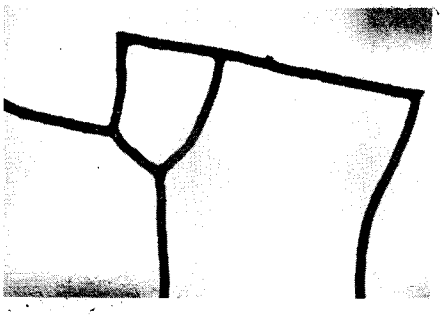


Bild 6.7. Rißnetzwerk einer Chromschicht aus schwefelsaurem Chromelektrolyt;
Makrorisse bei d ≧ 2,5 µm
(Vergrößerung 160 : 1)

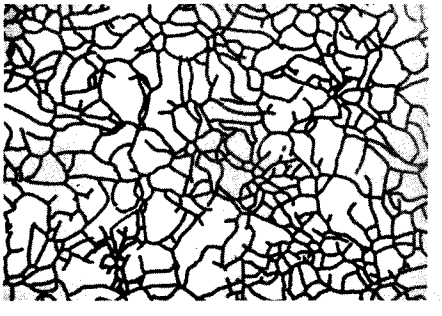


Bild 6.8. Rißnetzwerk einer Chromschicht aus kieselfluorwasserstoffsaurem Chromelektrolyt;
Mikrorisse bei d ≧ 2,5 µm
(Vergrößerung 160 : 1)

Die Dichte des Rißnetzwerkes der glänzenden, harten Chromschichten ist von der Fremdsäureart, der Arbeitsstromdichte und der Arbeitstemperatur abhängig. Das Rißwerk aus schwefelsäurehaltigem Chromelektrolyt ist weitmaschiger als das aus fluorwasserstoff- bzw. kieselfluorwasserstoffsäurehaltigen Elektrolyten. Die Anfänge der Rißbildung können bereits bei dünnen Chromschichten unter den Abscheidungsbedingungen der dekorativen Verchromung nachgewiesen werden.
Durch anodische Behandlung von dicken, glänzenden Chromschichten im Chromelektrolyt oder in Natriumhydroxidlösung können diese Risse vergrößert werden. Das durch die Arbeitsbedingungen beeinflußbare Rißnetzwerk wird technisch zur Herstellung von porösen, den Ölfilm haltenden Chromschichten genutzt (siehe hierzu Abschnitt 6.3.7.3. Porösverchromung).
Die katodische Stromausbeute ist bei der elektrolytischen Abscheidung von Chrom besonders zu beachten. Während bei allen anderen Verfahren der elektrolytischen Metallabscheidung die katodischen Stromausbeuten zwischen 70 bis 100% liegen, werden beim Abscheiden von Chrom in Abhängigkeit von den gewählten Arbeitsbedingungen und der Art der Fremdsäure nur 10 bis 25%, bei speziellen Hochgeschwindigkeitsverfahren bis 40% erreicht. Der größte Teil des aufgewandten Galvanisierstroms geht durch das Abscheiden von Wasserstoff für die Chromabscheidung verloren. Die katodische Stromausbeute wird beeinflußt von der

- Konzentration an Chromsäureanhydrid CrO_3,
- Art der Fremdsäure und ihrem Mengeverhältnis zu dem im Elektrolyt enthaltenen Chromsäureanhydrid,
- Stromdichte,
- Temperatur.

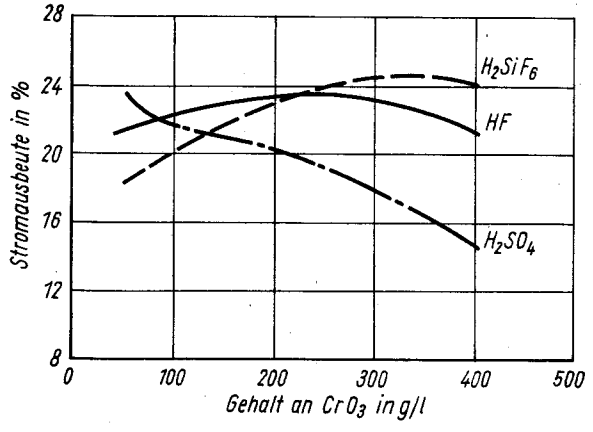


Bild 6.9. Katodische Stromausbeute in Abhängigkeit von der Chromsäurekonzentration bei unterschiedlichem Fremdsäurezusatz (Temperatur 55 °C; Stromdichte 50 A/dm²)

Alle genannten Einflußgrößen bedingen sich in ihrer Wirkungsweise, so daß jede Veränderung einer Einzelbedingung zu einer steigenden oder sinkenden katodischen Stromausbeute und damit zu einer entsprechenden Veränderung der Abscheidungsgeschwindigkeit führt.
Auf den Einfluß und die Wirkungsweise der unterschiedlichen Fremdsäurearten wurden bereits im Abschnitt 6.3.1. hingewiesen.

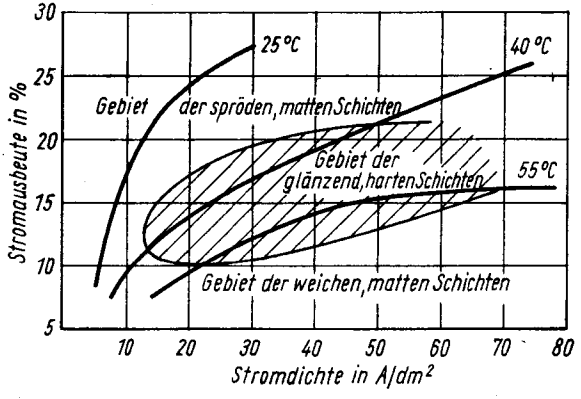


Bild 6.10
Katodische Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte und Temperatur
(CrO_3 400 g/l; H_2SO_4 4 g/l).

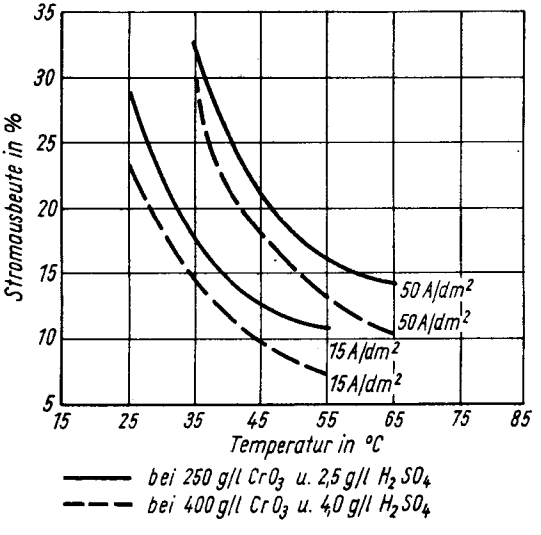


Bild 6.11
Katodische Stromausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur und Stromdichte

Die Änderung der katodischen Stromausbeute bei zunehmendem Gehalt von Chromsäureanhydrid bei den verschiedenen Fremdsäurearten und konstanter Stromdichte und Temperatur zeigt das Bild 6.9. Aus Bild 6.10 und 6.11 sind als Einflußgrößen für steigende katodische Stromausbeuten - bei optimalem Verhältnis Chromsäure zu Fremdsäure - zu erkennen:

- abnehmende Temperatur,
- abnehmende Konzentration an Chromsäureanhydrid,
- steigende katodische Stromdichte.

Dreiwertige Chromverbindungen und Fremdmetallverunreinigungen wie Eisen und Kupfer beeinflussen die Stromausbeute nur, wenn die zulässigen Konzentrationen überschritten werden. Dreiwertige Chromverbindungen in Konzentrationen größer als 3% (ausgedrückt als Cr_2O_3 und bezogen auf den Gehalt an CrO_3) sowie Eisenverunreinigungen über 20 g/l Fe beeinträchtigen außerdem das Glanzintervall.

Die Streufähigkeit und Deckfähigkeit der Chromelektrolyte spielen in der praktischen Verchromung eine beträchtliche Rolle. Die Streufähigkeit ist abhängig von der

- primären Stromlinienverteilung (s. Abschn. 3.2.4.);
- Temperatur,
- Stromdichte.

Bei steigender Temperatur verschlechtert sich die Streufähigkeit, mit steigender Stromdichte verbessert sie sich. Chromelektrolyte mit Fluorwasserstoff- oder Kieselfluorwasserstoffsäure weisen eine bessere Streufähigkeit auf als Elektrolyte mit Schwefelsäure. Bei schwefelsäurehaltigen Chromelektrolyten liegt die günstigste Streufähigkeit bei einem Fremdsäuregehalt von 1%. Chrom(III)-verbindungen verbessern die Streufähigkeit, engen jedoch bei Konzentrationen über 3% (bezogen auf den CrO_3-Gehalt) den Stromdichte-Glanzbereich ein.
Durch die relativ schlechte Streufähigkeit der Chromelektrolyte ist die Schichtdickenverteilung bei großflächigen und profilierten Werkstücken besonders ungünstig. Die wulstartige und verstärkte Chromabscheidung an allen Ecken, Kanten und hervortretenden Werkstückflächen läßt sich durch Abblenddrähte, Werkstückverlängerungen oder durch eine geeignete Einhängetechnik verhindern. Bei besonders komplizierter Formgebung der Werkstücke, z. B. bei der technischen Verchromung von Preßwerkzeugen, kann der schlechten Streufähigkeit des Chromelektrolyts nur durch entsprechend gestaltete Hilfsanoden entgegengewirkt werden.
Zwischen der Streufähigkeit und der Deckfähigkeit eines Chromelektrolyts besteht ein enger Zusammenhang. Bei profilierten Werkstücken wird zu Beginn der Elektrolyse 20 bis 30 Sekunden mit erhöhter Stromdichte (60 bis 100 A/dm^2) gearbeitet. In der Verchromungspraxis wird diese anfängliche hohe Stromdichte als Deckstromdichte bezeichnet. Mit dieser hohen An-

fangsstromdichte soll auch an den tiefer liegenden Stellen der Katodenfläche die Stromdichte erreicht werden, die zum Abscheiden einer glänzenden Chromschicht erforderlich ist. Danach wird die Stromdichte so weit verringert, daß die durch den Arbeitsbereich gegebene obere Stromdichtegrenze für das Abscheiden einer glänzenden Chromschicht an keiner Stelle der Werkstückoberfläche überschritten wird. Die Deckfähigkeit des Chromelektrolyts ist auch sehr stark von der Art des Grundmaterials und seiner Oberflächenbeschaffenheit abhängig.
Werkstücke aus Kupfer und Messing lassen sich besser verchromen als solche aus Eisen. Der Grund hierfür liegt in der Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Katodenmaterial, das sich um so leichter verchromen läßt, je höher die Überspannung ist. Besonders gut ist die Deckfähigkeit auf elektrolytisch abgeschiedenen Glanznickelschichten und bei hochglänzend polierten Oberflächen. Rauhe Oberflächen stellen an die Deckfähigkeit besonders hohe Anforderungen. Deshalb ist die technische Verchromung von Gußteilen aus Stahlguß, Grauguß oder Spezialgußlegierungen besonders schwierig. Um bei diesen Gußwerkstoffen haftfeste, matte bis glänzende Chromschichten abzuscheiden, sind Deckstromdichten von 100 bis 200 A/dm^2 notwendig. Je rauher die Oberflächenbeschaffenheit, um so größer ist die Abweichung der "wahren" oder tatsächlichen Oberfläche von der geometrisch ermittelten. Diese Tatsache ist bei der technischen Verchromung besonders zu beachten.

6.3.4. Elektrolyte

6.3.4.1. Ansatz der Chromelektrolyte

Der Ansatz der Chromelektrolyte erfolgt durch Auflösen von Chromsäureanhydrid in Wasser. Das Chromsäureanhydrid CrO_3 (Chrom(VI)-oxid) wird oft falsch als Chromsäure bezeichnet. Es wird in feinkörniger Form geliefert und besitzt einen Metallgehalt von 52%. Der Schwefelsäuregehalt, der im Chromsäureanhydrid enthalten ist, soll 0,4% bezogen auf den Gehalt an CrO_3 nicht überschreiten. Er ist durch Analyse zu ermitteln und beim Zusatz der errechneten Menge Fremdsäure zu berücksichtigen.
Die Wahl der Ansatzmengen richtet sich nach dem Anwendungszweck des Chromelektrolyts. Da bei höherer Chromsäurekonzentration die Streufähigkeit günstiger ist, werden Chromelektrolyte für die dekorative Verchromung mit 300 bis 400 g/l CrO_3, in Sonderfällen bis 500 g/l angesetzt. Für die technische Verchromung dagegen kommen weniger konzentrierte Elektrolyte mit 250 bis 300 g/l CrO_3 zum Einsatz. Sie weisen eine bessere Stromausbeute und damit eine höhere Abscheidungsgeschwindigkeit auf.
Dreiwertige Chromverbindungen entstehen bei der Elektrolyse dadurch, daß Chromsäure an der Katode nicht unmittelbar zu metallischem Chrom, sondern intermediär zunächst zu dreiwertigem Chrom reduziert wird, das teils durch

Diffusion oder Konvektion aus dem unmittelbaren Bereich des Katodenfilms in den Elektrolyt gelangt. Die Zugabe von dreiwertigen Chromverbindungen ist deshalb beim Ansatz nicht erforderlich. Werden Chromelektrolyte aus reinem Chrom(VI)-oxid und Fremdsäure angesetzt, so ist während der Einarbeitungszeit eine geringere Streufähigkeit in Kauf zu nehmen.
Bei Einhaltung des angestrebten Verhältnisses zwischen der Katoden- und Anodenoberfläche von 1 : 1 bis 1 : 1,5 stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Chrom(VI)- und der Chrom(III)-konzentration ein, da stets ein Teil des entstehenden dreiwertigen Chroms an den unlöslichen Bleianoden zu CrO_3 oxydiert wird. Der Cr_2O_3-Gehalt steigt an, wenn über längere Zeit die Katodenoberfläche größer ist als die zur Oxydation der dreiwertigen Chromverbindungen erforderliche Anodenoberfläche. Dieses ungünstige Verhältnis zwischen Katoden- und Anodenoberfläche ist für alle Innenverchromungen und für das Verchromen von Kleinteilen in Verchromungsglocken- und Trommelapparaten charakteristisch. In diesen Apparaten ist einer Anreicherung des Cr_2O_3-Gehalts durch eine ausreichende Menge Reserveelektrolyt entgegenzuwirken.
Ein schnelles Ansteigen des Cr_2O_3-Gehalts ist auch dann zu verzeichnen, wenn aus besonderen Gründen überwiegend mit Hilfsanoden aus Eisenblech oder Eisendraht bzw. mit vernickelten Eisenanoden gearbeitet wird, da an Eisen und Nickel praktisch keine Oxydation der dreiwertigen Chromverbindung möglich ist.
Der Neuansatz eines Chromelektrolyts auf Schwefelsäurebasis ist wie folgt auszuführen:
Die für das Elektrolytvolumen berechnete Menge an Chrom(VI)-oxid CrO_3 oder an präpariertem Chromsalz wird in trockener Form in den leeren Innenbehälter gegeben. Mit Wasser ist auf das vorgeschriebene Volumen aufzufüllen. Ein Erwärmen auf 40 bis 50 °C und gründliches Durchrühren beschleunigt den Lösungsvorgang. Nach analytischer Kontrolle wird das Verhältnis CrO_3 zu H_2SO_4 wie 100 : 1 durch Zugabe von konzentrierter, chemisch reiner Schwefelsäure eingestellt. Dabei ist jedoch der vorher bestimmte Gehalt an Schwefelsäure im Chromsäureanhydrid zu berücksichtigen. Nach mehrstündigem Durcharbeiten ist dann der Chromelektrolyt gebrauchsfertig. Als Katoden werden dazu Stahlbleche verwendet.

6.3.4.2. Elektrolyt auf Basis Schwefelsäure

Zum Abscheiden von gänzenden Chromschichten werden sowohl für die dekorative als auch für die technische Verchromung vorwiegend Elektrolyte auf der Basis von Schwefelsäure verwendet. Die Lebensdauer der schwefelsauren Chromelektrolyte ist bei sachgemäßer Bedienung und Wartung praktisch unbegrenzt. Das Einstellen des vorgeschriebenen Verhältnisses zwischen CrO_3 und H_2SO_4 ist nach vorausgegangener Analyse einfach auszuführen.

Wegen der hohen Ausschleppverluste, die besonders bei der dekorativen Verchromung durch die kurzen Expositionszeiten auftreten, werden in der Verchromungspraxis für die technische und dekorative Verchromung Elektrolyte gleicher CrO_3-Konzentration gewählt. Durch die niedrige Konzentration der Elektrolyte für die dekorative Verchromung verringern sich die Kosten der Abwasserbehandlung. Bei hoher Konzentration des Chromelektrolyts und infolge der kurzen Expositionszeiten betragen die Ausschleppverluste bei der dekorativen Verchromung 80% des eingesetzten Chrom(VI)-oxids. Nur etwa 20% werden für die Metallabscheidung genutzt.

■ Beispiel eines Elektrolyts auf Basis Schwefelsäure für die technische und dekorative Verchromung

Zusammensetzung		
Chromsäureanhydrid	CrO_3	300 g/l
Schwefelsäure	H_2SO_4	3 g/l
Analysensollwerte:		
Chrom(VI)-oxid		280... 320 g/l
Schwefelsäure		1,0% ± 0,2% bezogen auf den CrO_3-Gehalt
Chrom(III)-oxid		bis 8 g/l
Arbeitsbedingungen für die dekorative Verchromung		
Dichte bei 20 °C		1,22 g/cm^3
Temperatur		38...45 °C
katodische Stromdichte		10...20 A/dm^2
Spannung		3,8...5,0 V
Stromausbeute bei 15 A/dm^2		etwa 12%
Abscheidungsgeschwindigkeit bei 15 A/dm^2		1 µm in 8...10 min
Arbeitsbedingungen für die technische Verchromung		
Dichte bei 20 °C		1,22 g/cm^3
Temperatur		50...60 °C
katodische Stromdichte		40...60 A/dm^2
Spannung		5... 8 V
Stromausbeute bei 50 A/dm^2		etwa 15%
Abscheidungsgeschwindigkeit bei 50 A/dm^2		1 µm in 2...2,5 min

6.3.4.3. Elektrolyt auf Basis Kieselfluorwasserstoffsäure

Aufgrund der günstigen spezifischen Eigenschaften der kieselfluorwasserstoffsäurehaltigen Chromelektrolyte nimmt ihre Verwendung in der Verchromungstechnik ständig zu. Es werden dabei meistens Elektrolyte auf der Basis eines Säuregemisches aus Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure eingesetzt. Gegenüber den Elektrolyten auf Schwefelsäurebasis weisen sie besondere Vor- und Nachteile auf (s. Abschn. 6.3.3.). Chromelektrolyte auf der Basis Kieselfluorwasserstoffsäure werden in der Verchromungspraxis gleichermaßen für die dekorative und die technische Verchromung verwendet.
Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes finden in der Verchromungspraxis immer häufiger mikrorissige und mikroporige Chromschichten Anwendung. Sie werden aus Chromelektrolyten mit Fremdsäuregemischen abgeschieden (siehe Abschn. 6.3.7.).

■ Beispiel eines Elektrolyts auf Basis Kieselfluorwasserstoffsäure für die technische und dekorative Verchromung

Zusammensetzung		
Chromsäureanhydrid	CrO_3	300 g/l
Kieselfluorwasserstoffsäure	H_2SiF_6	12 g/l
Schwefelsäure	H_2SO_4	max. 0,5% bezogen auf den CrO_3-Gehalt

Analysensollwerte	
Chrom(VI)-oxid	280...320 g/l
Chrom(III)-oxid	bis 8 g/l
Schwefelsäure	1,0...1,5 g/l
Fluorid	3,5...4,0 g/l

Arbeitsbedingungen

Die Arbeitsbedingungen für die dekorative und technische Verchromung sind die gleichen wie beim schwefelsauren Elektrolyt.

Stromausbeute bei 15 A/dm^2	20%
Abscheidungsgeschwindigkeit bei 15 A/dm^2	1 µm in 4,3 min
Stromausbeute bei 50 A/dm^2	25%
Abscheidungsgeschwindigkeit bei 50 A/dm^2	1 µm in 1,1 min

■ Selbstregulierende oder SRHS-Elektrolyte (Self-Regulating-High-Speed)

Die Schwierigkeiten der analytischen Fluoridbestimmung führten zu der Überlegung, dem Chromelektrolyt ein schwerlösliches Salz des betreffenden Anions zuzusetzen. Dabei sollte die Löslichkeit dieses Salzes der gewünschten Fremdsäurekonzentration entsprechen. Die selbstregulierende Wirkung wird dadurch erzielt, daß sich bei Fremdsäuremangel aus dem im Überschuß zugefügten Salz Anionen nachbilden und bei einer eventuellen Anreicherung wieder als Bodensatz ausfallen.
Als geeigneter Katalysator wurde hierfür ein Salzgemisch, bestehend aus Kaliumsilikofluorid und Strontiumsulfat, gefunden, das diesen Anforderungen in dem Temperaturbereich von 35 bis 80 °C gerecht wird.
Diese Elektrolyte werden für dekorative und für die technische Verchromung mit einer Konzentration von 250 g/l Chromsäureanhydrid eingesetzt. Die Vorteile der selbstregulierenden Chromelektrolyte sind:

- hohe Stromausbeute (25 bis 27%),
- hohe Stromdichte (bis zu 80 A/dm^2),
- gute Streu- und Deckfähigkeit,
- großer Stromdichteglanzbereich,
- vereinfachte analytische Kontrolle,
- Möglichkeit der Nachverchromung.

Die Nachteile sind die gleichen wie für die anderen fluoridhaltigen Chromelektrolyte, wobei die Aggressivität gegenüber dem Werkstück- und Gestellmaterial besonders hoch ist.
Als Anodenmaterial sollten in diesem Elektrolyt nur Zinn-Silber-legierte Bleianoden verwendet werden.
Das Abscheiden von glänzenden und rißfreien Chromschichten ist ebenso wie beim schwefelsäurehaltigen Chromelektrolyt nur bis zu einer Schichtdicke von 2,5 µm möglich.

6.3.4.4. Elektrolyt mit niedriger Chromsäurekonzentration

Für die dekorative Verchromung werden zunehmend Elektrolyte mit niedriger Chromsäurekonzentration eingesetzt. Damit wird eine wesentliche Senkung des durch Ausschlepp- und Absaugverluste entstehenden Chromsäureverbrauches erreicht. Die günstigsten Arbeitsergebnisse werden bei einer Konzentration von 80 bis 150 g/l CrO_3 erzielt. Bei stark profilierten Teilen ist eine Konzentration bis 200 g/l CrO_3 erforderlich.
Als Katalysatoren werden Fluoride, Selen- oder Tellurverbindungen bzw. ein Gemisch von Kieselfluorwasserstoff- und Schwefelsäure eingesetzt. Organische Zusätze verbessern die Makrostreukraft und verringern die Arbeitsspannung. Auf Verunreinigungen reagiert dieser Elektrolyt empfindlicher als der konzentrierter angesetzte Chromelektrolyt. Chloridver-

unreinigungen größer 160 mg/l bewirken Schleierbildung. Eine Umstellung vorhandener schwefelsaurer Chromelektrolyte für die dekorative Verchromung ist grundsätzlich möglich und sollte aus materialökonomischen Gründen auch angestrebt werden. Das Einhalten der Analysensollwerte ist Voraussetzung für das Erreichen optimaler Arbeitsergebnisse.

■ Beispiel eines Elektrolyts mit niedriger Chromsäurekonzentration für die dekorative Verchromung

Zusammensetzung		
Chromsäureanhydrid	CrO_3	130 g/l
Katalysatorgemisch		1,0 g/l
organische Zusätze		nach Vorschrift
Analysensollwerte		
Chrom(VI)-oxid		100 ... 150 g/l
Chrom(III)-oxid		bis 5,0 g/l
Schwefelsäure		0,6... 1,0 g/l
Fluorid		0,13... 0,25 g/l
Arbeitsbedingungen		
Dichte bei 20 °C		1,05... 1,12 g/cm^3
Temperatur		25 ... 45 °C
katodische Stromdichte		8 ... 25 A/dm^2
Spannung		6 ... 8 V
Abscheidungsgeschwindigkeit bei 10 A/dm^2		1 µm in 9 min
Oberflächenverhältnis Anode : Katode		1 : 1 ... 2 : 1

6.3.5. Anoden

Bei der elektrolytischen Verchromung wird in allen Chromelektrolyten unabhängig von der Art der Fremdsäure mit unlöslichen Anoden gearbeitet.

Als Anodenwerkstoffe werden die

- Blei-Antimon-Legierung PbSb 10 (Hartbleianoden) nach TGL 14728 mit 9 bis 12% Antimon und die
- Blei-Zinn-Silber-Legierung PbSn 1,5 Ag 0,05 nach TGL 10263 eingesetzt.

Die Blei-Antimon-legierte Anode weist in den Elektrolyten auf Basis H_2SiF_6 und HF eine wesentlich kürzere Lebensdauer auf als im schwefelsäurehaltigen Chromelektrolyt. Deshalb werden besonders in fluoridhaltigen Elektrolyten, aber auch in schwefelsauren Chromelektrolyten, wegen ihres wartungsfreien Einsatzes und ihrer erhöhten Lebensdauer Bleianoden der Blei-Zinn-Silber-Legierung eingesetzt. Ein höherer Silbergehalt (> 0,05%) verbessert die Standzeit dieser Anoden nur unbedeutend.
Bei der Elektrolyse laufen an den Bleilegierungsanoden zwei Vorgänge parallel ab:

- Entwicklung von Sauerstoff nach der Gleichung
  $2\ H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$
- Oxydation von Chrom(III)- zu Chrom(VI)-verbindungen, z. B. nach der Gleichung
  $Cr^{3+} + 4\ H_2O - 3\ e^- \rightleftharpoons H_2CrO_4 + 6\ H^+$

Der an der Anode entstehende Sauerstoff oxydiert das Blei und bildet auf der Anodenfläche einen festhaftenden, elektrisch gutleitenden braunschwarzen Überzug von Blei(IV)-oxid PbO_2, der die Anodenfläche vor einem chemischen Angriff der Chromsäure schützt und die Ausbildung des gelben, schlechtleitenden Bleichromatüberzugs verhindert. Harte, passive Deckschichten aus Bleichromat erhöhen die Elektrolysespannung. Sie sind mechanisch oder durch elektrolytisches Beizen in einer 20%-NaOH-Lösung bei anodischer Stromdichte von 10 A/dm^2 und anschließenden Kratzen zu entfernen. Der Anodenverschleiß ist im fluorwasserstoff- bzw. kieselfluorwasserstoffsäurehaltigen Elektrolyt doppelt so hoch wie im Elektrolyt auf Basis Schwefelsäure. Die Ausbildung einer dicken, dichten Deckschicht aus Bleifluoriden und Silikaten besonders bei der Blei-Antimon-legierten Anode erfordert ein Reinigen in kurzen Zeitabständen.

6.3.6. Wartung und Regenerierung der Chromelektrolyte

Da in allen Chromelektrolyten mit unlöslichen Anoden gearbeitet wird, nimmt die Konzentration ständig ab. Je nach Elektrolytbeanspruchung ist deshalb eine laufende Überwachung erforderlich. Eine genaue Kontrolle ist nur durch Analyse nach TGL 18765 möglich. In der Betriebspraxis hat sich zur schnellen Ermittlung der Elektrolytkonzentration die Bestimmung der Dichte eingeführt. Die ausgearbeitete Chromsäure wird durch Zugabe von Chromsäureanhydrid ergänzt. 1,75 kg Chromsäureanhydrid auf 100 l erhöhen die Dichte des Elektrolyts um 0,01 g/cm^3. Die Dichte eines Elektrolyts soll bei 20 °C nicht unter 1,19 g/cm^3 absinken.
Mangel an Schwefelsäure erkennt man an dem Auftreten von braunen bis regenbogenfarbenen Flecken auf den abgeschiedenen Chromschichten. Zur schnellen Beseitigung dieser Störung können 10 ml Schwefelsäure konzen-

triert (ϱ = 1,84 g/cm^3) auf 100 l Elektrolyt zugesetzt werden. Zum genauen Einstellen des richtigen Verhältnisses Chromsäure zu Schwefelsäure sollte eine Analyse nachgeholt werden.
Eine Verringerung des Gehaltes an dreiwertigen Chromverbindungen läßt sich am einfachsten durch anodische Oxydation erreichen, indem der Elektrolyt mit kleiner Katodenoberfläche (katodische Stromdichte etwa 60 A/dm^2) und großer Bleianodenoberfläche (anodische Stromdichte etwa 2 A/dm^2) durchgearbeitet wird, bis der Cr_2O_3-Gehalt auf Werte kleiner 3% (bezogen auf den CrO_3-Gehalt) abgesunken ist. Die kürzesten Oxydationszeiten werden bei Elektrolyttemperaturen von 80 °C erreicht. Mit den genannten Arbeitsbedingungen ist eine schnelle Oxydation des dreiwertigen Chroms ohne Verwendung eines Diaphragmas möglich. In Sonderfällen läßt sich die Oxydation des dreiwertigen Chroms auch während der Verchromung in einer eigenen Elektrolysezelle im Arbeitsbehälter durchführen. Voraussetzung ist, daß für die Oxydationszelle eine eigene Stromquelle vorhanden ist. Bei extrem hohem Gehalt an dreiwertigen Chromverbindungen ist auch ein Verdünnen des Elektrolyts mit anschließender Zugabe einer entsprechenden Menge Chromsäureanhydrid auf eine Dichte von 1,19 g/cm^3 möglich. Bei Eisengehalten > 20 g/l kann in gleicher Weise verfahren werden. Bei zu hohem Gehalt an Schwefelsäure ist diese nach Regenerierungsvorschrift auszufällen.
Die Lebensdauer aller kieselfluorwasserstoffsäurehaltigen Chromelektrolyte liegt wegen der relativ schnellen Zunahme an Zersetzungsprodukten wesentlich unter der schwefelsaurer Chromelektrolyte. An Stellen hoher Stromdichte werden statt der sonst üblichen glänzenden Randknospen feingliedrige graue Chromkristalle abgeschieden. Gleichzeitig wird auch der Stromdichteglanzbereich sichtbar kleiner. Diese Abscheidungsform ist das sichere Anzeichen für einen nicht mehr regenerierfähigen Elektrolyt. Zugaben von Kieselfluorwasserstoffsäure führen meist nur zu einer kurzzeitigen Verbesserung der Abscheidungsbedingungen.

6.3.7. Verchromungsverfahren

6.3.7.1. Dekoratives Verchromen

Das Abscheiden von kombinierten Nickel-Chrom- oder Kupfer-Nickel-Chromschichten ist das Hauptanwendungsgebiet der dekorativen Verchromung. Unabhängig vom Einsatzgebiet und der sich daraus ergebenden Dicke der Zwischenschichten werden für den dekorativen Korrosionsschutz Chromschichten von 0,2 bis 2,0 µm gefordert. Die dünnen glänzenden Chromschichten bis zu einer Schichtdicke von 0,5 µm besitzen kein Rißnetzwerk. Sie weisen nur kleine Poren auf.
Bei Schichtdicken über 0,5 µm treten Schrumpfspannungen auf, die mit zunehmender Schichtdicke zum Aufreißen der Chromschicht und damit zu dem für Chromschichten charakteristischen Rißnetzwerk führen. Erst ab einer 15 bis 20 µm dicken Chromschicht werden bei weiterer Zunahme der Schicht

die anfänglich ausgebildeten Risse überdeckt. Trotzdem bieten glänzende Chromschichten, die mit Dicken größer 20 µm direkt auf Stahl abgeschieden werden, keinen sicheren Korrosionsschutz (durchgehende Poren an den Schnittstellen der Makrorisse).
Dünne Chromschichten wirken wegen ihrer Makrorisse, die bis zum Grundmaterial durchgehen, eher korrosionsfördernd als hemmend. So bildet sich durch den Potentialunterschied ein Lokalelement aus, in dem das Grundmetall mit dem elektronegativeren Potential (z. B. Eisen, Nickel oder Messing) Lösungselektrode ist und korrodiert.
Während z. B. beim Verbundsystem Nickel/Chrom an die Nickelschichten hohe Anforderungen hinsichtlich ihrer Porenfreiheit, ihres inneren Aufbaus und Korrosionsverhaltens gestellt werden, wird die korrosionsfördernde Wirkung dünner makroporiger oder makrorissiger Chromschichten übersehen.

Das Abscheiden von Chromschichten mit Dicken über 20 µm ist für den dekorativen Korrosionsschutz nicht wirtschaftlich.
Verfahren zur Herstellung dünner, porenfreier oder rißfreier Chromschichten haben sich in der Betriebspraxis nicht bewährt. Der Stromdichteglanzbereich ist eng begrenzt, und die rißfrei abgeschiedenen Chromschichten neigen bei ihrem späteren Einsatz durch hohe Eigenspannungen zum nachträglichen Aufreißen.

Die Einführung von Verfahren zum Abscheiden mikrorissiger und mikroporiger Chomüberzüge hat zu einer wesentlichen Verbesserung des Korrosionsschutzes kombinierter Nickel/Chromschichten geführt (s. Abschn. 6.2.3.1.).
Der gute Korrosionsschutz mikrorissiger Chromschichten ergibt sich aus dem Verhältnis der katodisch wirkenden Chromoberfläche zum anodisch wirkenden Grundmetall. Während makrorissige Schichten bis zu 20 Risse/cm aufweisen, liegt die Rißzahl mikrorissiger Chromschichten bei 400 bis 800 Risse/cm. Damit ist durch mikrorissige Chromschichten eine wesentlich größere anodisch wirkende Fläche des Grundmetalls vorhanden als bei makrorissigen Schichten. Bei gegebener Fläche und gleicher Korrosionsstromstärke ist die Korrosionsstromdichte wesentlich geringer, da bei mikrorissigen Schichten eine größere freie Anodenfläche in den Rissen vorliegt.
Ein weiterer Vorteil der mikrorissigen Chromschichten ist in dem erschwerten Eindringen der korrosionsfördernden Substrate in die feinen Risse zu sehen, wobei die schlechte Benetzbarkeit des Chroms noch unterstützend hinzukommt.
Das Erzeugen mikrorissiger Chromschichten erfolgt im wesentlichen nach zwei Verfahrensvarianten:

- direkt ein- oder zweistufig in speziellen Elektrolyten
- indirekt durch Abscheiden einer Chromschicht auf spannungsreichen Zwischenschichten. Es entsteht dabei ein spannungsreiches Schichtsystem, das zum Aufreißen der Chromschicht führt.

■ Beispiel eines Elektrolyts für die mikrorissige Verchromung in einer Stufe

Zusammensetzung		
Chromsäureanhydrid	CrO_3	235 g/l
präparierter Katalysatorzusatz		nach Vorschrift
Analysensollwerte:		
Chrom(VI)-oxid		240...280 g/l
Schwefelsäure		1,0...1,4 g/l
Fluorid		3,8...4,3 g/l
Arbeitsbedingungen		
Dichte bei 20 °C		1,13...1,20 g/cm^3
Temperatur		35... 48 °C
katodische Stromdichte		15... 25 A/dm^2
Spannung		4... 8 V
Abscheidungsgeschwindigkeit bei 20 A/dm^2		1 µm in 4,5 min

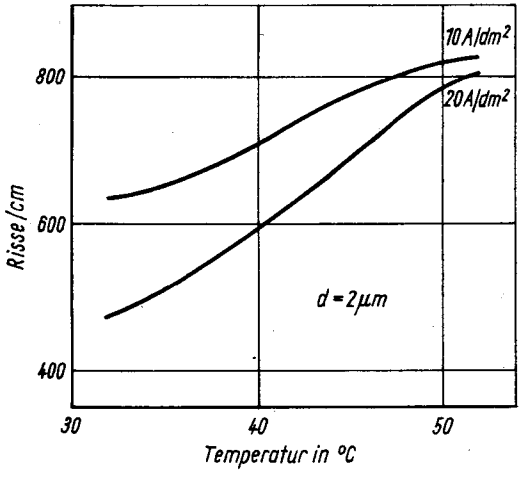


Bild 6.12
Rißzahl in Abhängigkeit von der Temperatur

Mikrorissige Chromschichten werden aus fluoridhaltigen Elektrolyten abgeschieden. Die Ausbildung mikrorissiger Chromschichten wird durch niedrige Chromsäurekonzentration und hohe Elektrolyttemperaturen begünstigt.

Zum Erzeugen einer Chromschicht mit 400 bis 800 Rissen/cm ist eine Mindestschichtdicke von 1,7 m erforderlich. In Abhängigkeit von der katodischen Stromdichte sind dazu folgende Expositionszeiten einzuhalten:

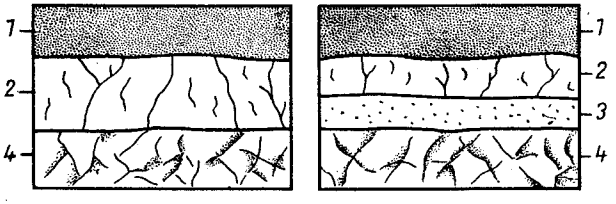
18 min bei 10 A/dm^2,
11 min bei 15 A/dm^2,
8 min bei 20 A/dm^2.

Bild 6.12 zeigt die Abhängigkeit der Rißzahl von der Temperatur.

Mit der mikroporigen Verchromung wird wie bei den mikrorissigen Chromschichten eine Vergrößerung der anodisch wirkenden Fläche des Basismetalls erreicht. Die Verfahrenstechnik ist jedoch unterschiedlich. In die vor der Verchromung abgeschiedene Nickelschicht werden z. B. im Elektrolyt suspendierte Feststoffpartikelchen, z. B. Graphit, Tonerde oder Plaste, eingebaut. Die Korngrößen der Feststoffe liegen zwischen 0,1 und 5 μm, ihre Zusatzmengen zwischen 5 und 40 g/l.
Auf die von nichtleitenden Feststoffpartikelchen durchsetzte Nickelschicht wird eine dekorative mikroporige Chromschicht von 0,15 bis 0,4 μm erzeugt. Beim Abscheiden dickerer Schichten wachsen die Poren teilweise wieder zu.

6.3.7.2. Technisches Verchromen

Beim technischen Verchromen wird die Chromschicht direkt auf den Grundwerkstoff Stahl, Grauguß, Aluminium oder Kupfer abgeschieden. Die für die technische Verchromung weit verbreitete Bezeichnung "Hartverchromung" ist irreführend, weil sie sich nur durch die wesentlich dickeren Schichten von der dekorativen Verchromung unterscheidet (s. Abschn. 6.3.3.).
Der Einsatz der technischen Verchromung unter den im Abschnitt 6.3.4. genannten konventionellen Arbeitsbedingungen ist als Korrosions- und Verschleißschutz für Stahlteile nur in solchen Medien möglich, die korrosionschemisch indifferent sind bzw. durch einen ständigen Verschluß der Risse das Eindringen korrosionsfördernder Stoffe (z. B. wäßrige Salzlösungen) verhindern. Ursache dafür ist, daß selbst bei Chromschichten über 200 μm Risse und Poren auftreten, die bis zum Grundmetall durchgehen (s. Bild 6.13).



1 Einbettung
2 Chromschicht
3 Zwischenschicht
4 Substrat

a) durchgehende Risse b) Schichtkombination ohne durchgehende Risse

Bild 6.13. Schematische Darstellung mikroskopischer Querschliffe von Chromschichten (geätzt)

Soll eine Chromschicht den Anforderungen einer hohen Korrosionsbeständigkeit genügen, so müssen die technologischen Festlegungen für das Schleifen vor und nach der Verchromung, die späteren Einsatzkriterien sowie die Lager- und Transportbedingungen genauestens beachtet werden.
Ist beim Einsatz keine Korrosion zu erwarten, genügt für den Transport und die Lagerung das fachgerechte Aufbringen geeigneter Inhibitoren, Wachse, Öle oder Lacke.
Liegt der Einsatz verchromter Stahlteile im Bereich korrosiver Medien, so müssen andere Herstellungstechnologien verwendet werden, z. B.

- kombinierte Nickel-/Chromschichten,
- Mehrfach-Chromschichten,
- Chromabscheidung unter Verwendung der Pulse-Plating-Technik.

Praktische Anwendung findet vor allem das kombinierte Nickel-/Chromverfahren, da durch Reduzierung der Chromschichtdicke ökonomische Vorteile entstehen. Die erforderlichen Nickelzwischenschichten können dabei z. B. aus handelsüblichen Glanznickelelektrolyten abgeschieden werden, wobei die Nickelschichten im Bereich geringer Druckspannungen liegen.
Neben dem Einsatz der technischen Verchromung für den Korrosionsschutz und Verschleißschutz kommt dem Verchromen von Reparatur- und Ausschußteilen (Regenerieren) eine große Bedeutung zu.
Im Vergleich zu anderen Regenerierungsverfahren, z. B. dem Auftragsschweißen oder dem Metallspritzen, weist die technische Verchromung eine Reihe von Vorteilen auf.

- Anwendung für viele Grundwerkstoffe, Ausnahmen bilden legierte Stähle mit hohem Chromanteil und Grauguß,
- Wesentliche Werkstoffeigenschaften bleiben erhalten,
- Kein Verzug der Werkstücke und hohe Maßhaltigkeit. Diese Eigenschaften sind ausschlaggebend für den Einsatz der technischen Verchromung zur partiellen Härtung von Oberflächen bei allen verzugsgefährdeten Maschinenteilen, z. B. langen Steuerwellen oder Zahnstangen.
- Partielle Beschichtung; nicht zu verchromende Werkstückoberflächen können mit einem chromsäurebeständigen Lack, mit PVC-Band oder einem Plastwerkstoff abgedeckt werden.
- Abscheiden beliebig dicker Schichten im Bereich ökonomisch vertretbarer Grenzen. Die üblichen Schichtdicken liegen zwischen 0,1 und 0,4 mm. In besonderen Fällen, z. B. bei material- und fertigungsintensiven Werkstücken, können auch Schichtdicken von 0,5 bis 1,0 mm wirtschaftlich vertretbar sein.
- Eingetretene Verchromungsfehler lassen sich durch elektrolytisches Entchromen ohne Schädigung des Werkstücks wieder beheben.

Ein weiteres umfangreiches Einsatzgebiet ist das Verchromen von Preß- und Spritzwerkzeugen für Plastwerkstoffe. Um einen chemischen Angriff der Preßwerkzeuge zu vermeiden, ist bei der Verarbeitung von bestimmten Plast-

granulaten die Verchromung der Preßwerkzeuge unbedingt erforderlich. Verchromte Preßwerkzeuge weisen eine wesentlich höhere Standzeit auf. Die üblichen Schichtdicken für Preß- und Spritzformen liegen bei 0,02 bis 0,03 mm.

Eine Maßverchromung rotationssymmetrischer Werkstücke kann nur dann ausgeführt werden, wenn

- die Oberfläche der Chromschicht den Güteanforderungen genügt,
- die Schichtdickenforderung nicht über 0,03 bis 0,04 mm hinausgeht,
- die verfahrenstechnisch bedingten Schichtdickenabweichungen innerhalb der zulässigen Toleranz liegen.

Die Maßverchromung ist nur wirtschaftlich, wenn eine genügend große Stückzahl vorliegt.

Voraussetzung für das Abscheiden dicker Chromschichten ist eine sachgemäß angefertigte Einhängevorrichtung. Dabei ist sowohl die ausreichende Dimensionierung als auch der galvanisiergerechte Einbau und die günstigste Befestigung der Werkstücke durch Klemmen oder Schrauben zu beachten. Bedingt durch die schlechte Streufähigkeit des Chromelektrolyts sind bei Werkstükken mit komplizierter Formgebung bzw. bei allen Innenverchromungen entsprechend gestaltete Hilfsanoden anzufertigen.

Das Werkstück selbst ist an allen nicht zu verchromenden Flächen mit einem säurebeständigen, festhaftenden Lack oder einem Plastwerkstoff abzudecken. Das gleiche muß mit der gesamten Einhängevorrichtung und den Stromzuführungen der Hilfsanode geschehen.

Vor dem Verchromen müssen die Werkstücke anodisch aufgerauht werden. Das erfolgt in einem Chromelektrolyt, der 200 g/l Chromsäureanhydrid enthält. Die Werkstücke werden bei einer Temperatur von 50 bis 55 ^{o}C etwa 20 bis 30 Sekunden und einer Stromdichte von 30 bis 50 A/dm^{2} anodisch aufgerauht. Um den Elektrolyt nicht unnötig mit Eisen zu verunreinigen, wird das anodische Aufrauhen in einem gesonderten Elektrolyt vorgenommen. Das Umhängen kann nach erfolgtem Aufrauhen, bedingt durch die gleiche Elektrolytzusammensetzung, ohne Zwischenspülung erfolgen. In der Praxis ist besonders bei großflächigen und schweren Werkstücken das anodische Aufrauhen im Verchromungselektrolyt ebenso verbreitet. Hierfür ist eine Polwechseleinrichtung vorzusehen. Bei dieser Arbeitsweise ist jedoch zu beachten, daß der Chromelektrolyt durch Eisen schneller verunreinigt wird.

Kohlenstoffstähle und niedrig legierte Stähle werden vor der technischen Verchromung grundsätzlich aufgerauht. Bei Stahlguß empfiehlt sich eine Aufrauhzeit von nur wenigen Sekunden, oft genügt hier schon der chemische Angriff bei längerem Anwärmen im Chromelektrolyt. Kohlenstoffreicheres Gußeisen, Kupfer und seine Legierungen dürfen nicht anodisch behandelt werden.
Bereits verchromte Werkstücke sind vor dem weiteren Verchromen nach ausreichender Anwärmzeit mindestens 1 Minute aufzurauhen. Nach dem Umpolen ist der Galvanisierstrom langsam auf den errechneten Wert zu steigern. Die Elektrolyttemperatur ist in einem Bereich von $\pm$ 2 °C konstant zu halten. Größere Temperaturschwankungen können zu Spannungen und Gefügeveränderungen in der Chromschicht führen.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Verchromen im schwefelsäurehaltigen Elektrolyt

Fehler	Ursache	Beseitigung
Chromschicht		
regenbogenfarben, braunfleckig	Fremdsäuregehalt zu gering	Zusatz von H_2SO_4 konz. (ϱ = 1,84 g/cm^3); 10 ml/100 l Elektrolyt; Kontrollanalyse durchführen
milchig-matt	Temperatur zu hoch;	Temperatur auf 55 bis 60 °C einstellen;
	Stromdichte zu niedrig	Stromdichte auf 50 A/dm^2 einstellen
matt, spröde, an den Kanten rauh	Temperatur zu niedrig;	Temperatur auf 55 bis 60 °C einstellen;
	Stromdichte zu hoch	Stromdichte auf 50 A/dm^2 einstellen
matt, rauh	Metallgehalt zu gering	Zusatz von CrO_3, (1,75 kg/100 l erhöhen die Dichte um 0,01 g/cm^3)
Blasen	Verunreinigungen im Nickelelektrolyt	Nickelelektrolyt überprüfen

Fehler	Ursache	Beseitigung
keine Haftfestigkeit ("Abblättern")	unvollständig entfettet	Entfettungsart und -dauer überprüfen
	zu kurz oder zu lange aufgerauht;	Expositionszeit bei der Aufrauhung verändern (je nach Stahlsorte 20 s bis 2 min);
	Werkstückoberfläche überhärtet;	Härtung überprüfen;
	Grundmaterial bzw. Zwischenschicht nicht geeignet	Werkstoff austauschen
Aufreißen und Abblättern beim Nachschleifen (techn. Verchromen)	siehe bei "keine Haftfestigkeit"	
	zu hohe örtliche Erwärmung beim Nachschleifen	Nachschleifen mit Kühlmittel; zu hohen Anpreßdruck vermeiden
schlechte Deckfähigkeit	Fremdsäuregehalt zu hoch;	überschüssige H_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ oder $BaCO_3$ ausfällen;
	bei richtigem Fremdsäuregehalt Temperatur zu hoch oder Stromdichte zu niedrig;	Temperatur auf 55 °C und Stromdichte auf 50 A/dm² einstellen;
	Anfangsstromdichte zu gering	Anfangsstromdichte etwa 10 bis 20 s auf 60 bis 80 A/dm² erhöhen
Glanzintervall stark eingeengt	Eisenverunreinigung > 20 g/l;	Elektrolytmenge reduzieren und durch Neuansatz ergänzen; Elektrolyt neu ansetzen; Eisenverunreinigungen durch Kationenaustausch entfernen;
	Cr_2O_3-Gehalt > 3% bezogen auf den CrO_3-Gehalt	Durcharbeiten mit kleiner Katoden- und großer Anodenfläche (Verhältnis 1 : 30)

Fehler	Ursache	Beseitigung
zu große Schichtdickenunterschiede	Streufähigkeit zu gering;	Kontaktflächen überprüfen; Stromdichte erhöhen;
	Stromdichte zu niedrig;	Elektrodenabstand verringern;
	falsche Oberflächenberechnung;	Oberflächenberechnung überprüfen;
	Werkstücke blenden sich gegenseitig ab, Abstand zu gering	Abstand der Werkstücke zueinander vergrößern
keine Chromabscheidung in der Umgebung von Bohrungen und Durchbrüchen	verstärkte Gasentwicklung an Bohrungen und Durchbrüchen	Bohrungen und Durchbrüche mit Blei oder PVC verschließen

6.3.7.3. Porösverchromung

Chromschichten, die auf Wellenteilen, Kurbelwellen, Walzen, Zylindern, Kolbenringen und ähnlichen Maschinenteilen abgeschieden werden, besitzen neben dem günstigen Verschleißverhalten und der ausgezeichneten Gleitfähigkeit den Nachteil, daß der Ölfilm auf Chrom schlecht haftet und abläuft. Dadurch neigen die verchromten Laufflächen mit geringem Lagerspiel oder ungenügender Wärmeabfuhr zum Heißlaufen oder Festfressen.
Zur Verbesserung des Verschleißverhaltens unter Beibehaltung der guten Laufeigenschaften werden poröse, den Ölfilm haltende Chromschichten nach zwei Verfahren hergestellt.
Bei dem mechanischen Verfahren werden vor der technischen Verchromung in die fertig bearbeitete Lauffläche z. B. durch Kordelapparate kleine Vertiefungen eingedrückt oder spiralförmige Rillen von etwa 0,1 mm Tiefe eingestochen. Die Materialstauchungen besonders nach dem Kordeln sind vor dem Verchromen durch Schleifen oder Hohnen zu beseitigen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt einmal in einer genau definierten Porenfläche bzw. in der Möglichkeit, die tragende Fläche zur Porenfläche variieren zu können.
Bei dem elektrochemischen Verfahren, der "Porösverchromung", bildet das in jeder glänzenden Chromschicht vorhandene Rißnetzwerk die Grundlage. Durch geeignete anodische Behandlung in Lösungen aus Schwefelsäure, Natriumhydroxid oder im Chromelektrolyt selbst werden die vorhandenen Risse und Kanäle erweitert und vertieft. Die dadurch entstandene poröse

Chromschicht nimmt nun so viel Öl auf, daß die Laufeigenschaften der verchromten Gleitflächen wesentlich verbessert werden.

6.3.7.4. Schwarzverchromung

Schwarze Chromschichten lassen sich in Elektrolyten herstellen, die mit Chromsäureanhydrid CrO_3 angesetzt werden. In den meisten Fällen werden sulfatfreie Elektrolyte bevorzugt, die nur eine geringe Menge an Kieselfluorwasserstoffsäure (Verhältnis CrO_3 : H_2SiF_6 = 1000 : 1) enthalten.

■ Einsatzgebiete

Die Schwarzchromschichten sind hart und spröde. Ihre Schwarzfärbung wird auf den Einbau von zwei- und dreiwertigen Chromoxiden zurückgeführt. Wegen ihrer günstigen Strahlungseigenschaften werden schwarze Chromschichten vorwiegend im optischen und thermischen Gerätebau, in Röntgengeräten, bei Jagd- und Sportwaffen sowie im Meßmittelbau verwendet. Zunehmenden Einfluß gewinnt die Schwarzverchromung auf dem Gebiet des dekorativen Korrosionsschutzes. Gleichmäßig schwarze und nichtreflektierende Chromschichten werden z. B. auf Beschlagteilen, Ausrüstungsteilen von Fahrzeugen, in der Uhrenindustrie und bei Schreib- und Zeichengeräten gefordert. Die Dicke der Schwarzchromschichten beträgt etwa 2 bis 5 µm. Sie werden am besten auf nichtrostendem Stahl oder Nickelzwischenschichten abgeschieden. Der "Glanzgrad" der Schwarzchromschichten ist von der Oberflächentextur des Grundmetalls bzw. der Zwischenschicht abhängig. Zum Erzielen einer gleichmäßig matten Oberfläche können diese vor der Verchromung z. B. gestrahlt oder gebürstet werden.
Schwarze, matte Chromschichten werden durch mechanische Einwirkungen, z. B. Scheuern oder Kratzen, metallisch blank. Dieser Einfluß muß bei der Wahl des Einsatzgebietes berücksichtigt werden.

6.4. Zink

Chemisches Symbol	Zn
Wertigkeit	2
relative Atommasse	65,38
Dichte	7,14 g/cm^3
Ae, Zn^{2+} theoretisch	1,219 g/Ah
Schmelzpunkt	419 °C

6.4.1. Eigenschaften

Zink kann elektrolytisch matt oder glänzend abgeschieden werden. Es besitzt eine graue bis silberweiße Farbe. Hochglänzende Zinkschichten weisen je nach Elektrolyttyp und Arbeitsbedingungen ein chromähnliches Aussehen auf.
Zink ist relativ weich und neigt beim mechanischen Glänzen zum "Schmieren". Es wird von Säuren und Laugen leicht angegriffen. Unter Einfluß der Atmosphäre entstehen an der Oberfläche Deckschichten aus Zinkoxid, -hydroxid oder -karbonat. Die Deckschichten bilden weiße bis grauweiße Beläge (Weißrost) und verzögern die Auflösung des relativ unedlen Zinks. Diese unansehnlichen Deckschichten schränken jedoch die Anwendung der Verzinkung ein, wenn neben dem Korrosionsschutz ein dauerhaftes dekoratives Aussehen gefordert wird.
Durch gezielte Oberflächenumwandlung der Zinkschichten, vor allem durch nachträgliches Behandeln in chromathaltigen Lösungen, kann der Beginn der atmosphärischen Korrosion verzögert werden. Es lassen sich auf diesem Wege farblose, blaue, gelb-irisierende, olive oder auch schwarze Deckschichten aus Chromverbindungen herstellen (s. Abschn. 7.4.).

6.4.2. Anwendungsgebiete

Zink wird als aktives Schutzmetall vorwiegend auf Gegenstände aus Eisen- und Stahl abgeschieden. Die Zinkschichten werden zur Verbesserung des Korrosionsschutzes chromatiert.
Mit der Einführung einer breiten Palette von Glanzzinkelektrolyten und durch die Möglichkeit der Anwendung hoher Stromdichten hat die elektrolytische Zinkabscheidung für technische und dekorative Zwecke an Bedeutung zugenommen. In engem Zusammenhang damit stehen auch die Entwicklung und Verbesserung der Chromatierverfahren.
Das Hauptanwendungsgebiet bildet die Verzinkung von Apparatebauteilen und Kleinteilen, wie Schrauben, Bolzen, Unterlegscheiben, Federn usw. Die Mindestschichtdicken der Zinküberzüge liegen nach den Standardempfehlungen für den Korrosionsschutz zwischen 5 und 25 µm.
Ein weiteres Einsatzgebiet ist das elektrolytische Verzinken von Stahldrähten und Stahlbändern. Bei Verwendung saurer Zinkelektrolyte können Schichtdicken bis zu 200 µm aufgelegt werden. Elektrolytisch verzinkte Stahldrähte lassen sich auf geringere Drahtdurchmesser ziehen.
Bei hohen Anforderungen an den Korrosionsschutz werden die verzinkten Stahlteile anschließend noch mit einem Lack- oder Plastüberzug versehen.

Besonders dekorative, hochglänzende Zinkschichten können in Verbindung mit einer Blauchromatierung auf Bau- oder Beschlagteilen von kurzlebigen Gebrauchsgegenständen an Stelle von Nickel-/Chromschichten aufgelegt werden. Diese blauchromatierten glänzenden Zinkschichten lassen sich im Aus-

sehen kaum von denen eines Chromüberzugs unterscheiden. Bei hohen Anforderungen an die Beständigkeit des dekorativen Schichtsystems besonders an der Außenatmosphäre werden jedoch die kombinierten Nickel-/Chrom-bzw. Kupfer-/Nickel-Chromschichtkombinationen bevorzugt. Hierbei wirkt sich außerdem die relativ niedrige Härte der Zinkschichten nachteilig aus.

Das Verzinken von großen Behältern, Rohren, Rosten, Kühlaggregaten und Gegenständen, bei denen gleichzeitig ein Abdichten der Falze und Bördelungen erreicht werden soll, bleibt dem schmelzflüssigen Verfahren (Feuerverzinken) vorbehalten. Dieses Verfahren hat in bezug auf die zu beschichtende Oberfläche und den Zinkverbrauch den größten Anteil. Für alle Teile, die Gewinde oder kleine Hohlräume aufweisen, ist jedoch die Überlegenheit der elektrolytischen Verzinkung gegeben, da bei diesem Verfahren ein Zusatz der Gewindegänge und Öffnungen vermieden werden kann. Weitere Vorteile der elektrolytischen Zinkabscheidung gegenüber dem schmelzflüssigen Verfahren sind:

- feinkristalline Zinkschichten hoher Reinheit und Korrosionsbeständigkeit,
- Einhalten bestimmter Schichtdicken durch Vorgabe der Expositionszeit bei konstanter Stromdichte,
- keine Nacharbeiten,
- keine Legierungsbildung mit dem Grundmetall und geringe Veränderungen der mechanischen Eigenschaften, wie Biege- und Dauerfestigkeit. Diese Vorteile wirken sich besonders bei der Verzinkung von Stahldrähten und -bändern aus,
- einfache In- und Außerbetriebnahme der Verzinkungsanlagen.

Die Verbesserung der Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung und Chromatierung haben das elektrolytische Verkadmen in verschiedenen Einsatzgebieten verdrängt. Die wesentlichen Vorteile bei gleicher Schichtdicke sind:

- bessere Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem Schwefeldioxidgehalt der Atmosphäre,
- gleichwertiger Korrosionsschutz im Meeresklima,
- niedrigerer Metallpreis,
- geringere Giftigkeit,
- größere Verfahrenspalette.

6.4.3. Verfahrenstechnische Grundlagen

Zur elektrolytischen Abscheidung von Zink lassen sich im wesentlichen vier Arten von Elektrolyten unterscheiden:

- saure,
- alkalisch-zyanidische,

- alkalisch-zyanidfreie,
- schwachsaure bis neutrale.

Die sauren Elektrolyte arbeiten bei pH-Werten $\leq$ 4,0. Sie sind in den meisten Fällen auf Sulfat-, Chlorid- oder Fluoroboratbasis aufgebaut. Diese Elektrolyte weisen eine hohe Stromausbeute (annähernd 100%) auf. Durch die geringe Streufähigkeit werden sie für die Verzinkung von Gestell- oder Kleinteilen kaum noch verwendet. Sie werden zum Verzinken von Halbzeugen wie Drähten und Bändern bei hohen Stromdichten eingesetzt.

Die alkalisch-zyanidischen Elektrolyte werden ausschließlich mit Glanzzusätzen betrieben. Sie lassen sich nach dem Gesamtgehalt an Natriumzyanid in drei Gruppen einteilen.

	Gehalt an NaCN in g/l	Gehalt an Zn in g/l
hochzyanidisch	80...100	30...40
mittelzyanidisch	35... 50	15...20
zyanidarm	5... 15	5...10

Der Gehalt an Natriumhydroxid liegt bei diesen Elektrolytgruppen zur Gewährleistung der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Anodenlöslichkeit bei 80 bis 100 g/l. Er soll nicht unter 50 g/l absinken.
Die zyanidischen Elektrolyte besitzen eine gute Streufähigkeit, aber keine Einebnung. Die Stromausbeute ist < 100% und vor allem von dem Verhältnis Gesamtnatriumzyanid zu Zink sowie von der Elektrolyttemperatur abhängig. Zur Abscheidung glänzender Zinküberzüge werden vorwiegend organische Glanzbildner verwendet. Die hoch- und mittelzyanidischen Elektrolyte werden zur Verzinkung von Gestell- und Kleinteilen eingesetzt. Die zyanidarmen Elektrolyte finden zur Verzinkung von Gestell- und Kleinteilen in Trommel- und Glockenapparaten Verwendung, da nur bei niedrigen Stromdichten hohe Stromausbeuten vorliegen.
Ein Umstellen der hochzyanidischen Elektrolyte auf mittelzyanidische, zyanidarme bzw. alkalisch-zyanidfreie Verfahren ist unter Beachtung des Verhältnisses Gesamtzyanid zu Zink möglich. Zum Teil müssen dazu andere Glanzbildnersysteme eingesetzt werden.
Alkalisch-zyanidfreie Elektrolyte sind zum größten Teil auf dem Hydroxokomplex aufgebaut. Da reine Zinkatkomplexe im großtechnischen Betrieb keine befriedigenden Ergebnisse bringen, wird die Zinkabscheidung durch Zusatz starker organischer Komplexbildner inhibiert. Der Nachteil der meisten organischen Komplexbildner besteht darin, daß sie selbst in geringer Konzentration keine ausreichende Fällung des Zinks im Abwasser zulassen. Das Einhalten der Abwasservorschriften wird dadurch erschwert.

Ein anorganischer Komplexbildner, aus dem das Zink mit Hilfe von Erdalkalichloriden oder -sulfaten im Abwasser ausgefällt werden kann und der sich relativ leicht abbauen läßt, ist das Diphosphat.
Alkalische Zinkdiphosphatelektrolyte, die auf Kaliumsalzen aufgebaut sind, können mit organischen Glanzzusätzen für das Verzinken von Gestell- und Kleinteilen eingesetzt werden. Schwierigkeiten bereitet das Herstellen von reinen Metalldiphosphaten.
Die Arbeitsbedingungen sowie die Elektrolyteigenschaften der alkalisch-zyanid-freien Elektrolyte entsprechen weitgehend denen der komplexen Zyanidelektrolyte.

Die schwachsauren bzw. neutralen Elektrolyte arbeiten mit pH-Werten von 4,0 bis 7,0, vorzugsweise zwischen pH 5,0 bis 6,0. Durch das Verwenden spezieller organischer Verbindungen lassen sich Zinkschichten mit hohem Glanz bei sehr guter Glanztiefenstreuung abscheiden. In Abhängigkeit vom Glanzbildnersystem kann eine echte Einebnungswirkung erzielt werden. Die Stromausbeuten liegen zwischen 90 bis 100%.
Diese Elektrolyte eignen sich für das Verzinken von Gestellteilen und Kleinteilen. Sie werden zum Abscheiden von Schichten für dekorative Zwecke an Stelle der Schichtkombination Nickel/Chrom eingesetzt.
Die elektrolytische Abscheidung von Zink kann aus allen Elektrolyten direkt auf Eisen- und Stahloberflächen erfolgen. Zwischenschichten sind nicht erforderlich.

Bei allen Elektrolyttypen wird das Zink aus der zweiwertigen Form abgeschieden.

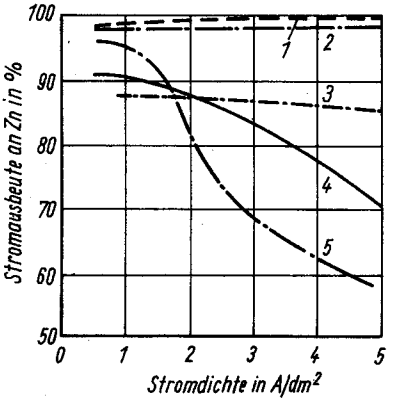


Bild 6.14
Einfluß der Katodenstromdichte auf die katodische Stromausbeute an Zink in verschiedenen Typen von Zinkelektrolyten;
1 sauer, 2 schwachsauer bis neutral, 3 alkalisch-zyanidfrei (auf Diphosphatbasis), 4 alkalisch-zyanidisch, 5 alkalisch-zyanidfrei (ohne Komplexbildner)

6.4.3.1. Saure Zinkelektrolyte

Die Bezeichnung der sauren Elektrolyte erfolgt nach dem als Metallträger verwendeten Zinksalz., Das sind nach ihrer praktischen Bedeutung vorwiegend

- Zinksulfat $ZnSO_4$
- Zinkchlorid $ZnCl_2$
- Zinkfluoroborat $Zn(BF_4)_2$

Zum Erhöhen der Elektrolytstabilität und zum Verbessern der Schichtqualität werden diesen Elektrolyten bei einem bestimmten Gehalt an freier Säure verschiedene anorganische und organische Verbindungen zugesetzt.
Die elektrolytische Leitfähigkeit und Streufähigkeit werden z. B. durch Zusätze von Natrium- oder Ammoniumsulfaten bzw. -chloriden in Konzentrationen bis zu 100 g/l verbessert.
Zum Konstanthalten des pH-Werts enthalten diese Elektrolyte als Puffersubstanzen vorwiegend Aluminiumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Borsäure oder Azetate in Konzentrationen von 10 bis 50 g/l.
Organische Verbindungen, wie Dextrin, Glykol, Glyzerin und verschiedene Natriumnaphthalinsulfonate führen zu feinkörnigen Zinkschichten.
Quecksilbersalze werden zum Verbessern der Deckfähigkeit und zur Kornverfeinerung kaum noch zugesetzt, da bei Kontakt der quecksilberhaltigen Zinkschichten mit Bauteilen aus Aluminium oder Messing die Korrosion der Werkstücke sehr stark beschleunigt wird. Außerdem müssen derartige Elektrolyte in die Giftabteilung 1 eingestuft werden.
Die zum Ansatz der Elektrolyte verwendeten Salze und die Anoden dürfen keine Verunreinigungen von Metallen enthalten, die elektropositiver als Zink sind, z. B. Kupfer, Silber, Arsen, Wismut, Antimon, Kadmium, Zinn und Blei. In Gegenwart dieser Metalle sinkt die Überspannung des Wasserstoffs, und es werden mit Verringerung der katodischen Stromausbeute schwammige, dunkelgraue bis schwarze Überzüge abgeschieden.

■ Beispiel eines Zinksulfatelektrolyts für hohe Stromdichten

Zusammensetzung		
Zinksulfat	$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	500...750 g/l
Kaliumaluminiumsulfat	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$	30... 50 g/l
Analysensollwert:		
Zink		110...170 g/l
Arbeitsbedingungen		
pH-Wert		3,0...4,5
Temperatur		40... 50 °C

Stromdichte	50...200 A/dm^2
Stromausbeute	100%

Die für diese hohen Stromdichten erforderliche Intensität des Elektrolytaustausches wird zum Beispiel in Durchzugsanlagen für Drähte durch Umpumpen des Elektrolyts und zusätzliches Einblasen von ölfreier Luft erreicht. Der Einsatz von Strömungszellen ermöglicht die Anwendung von Stromdichten über 200 A/dm^2.

6.4.3.2. Alkalisch-zyanidische Zinkelektrolyte

Die zyanidischen Zinkelektrolyte werden aus Zinkzyanid oder Zinkoxid, Natriumzyanid und Natriumhydroxid angesetzt.

■ Beispiel der Zusammensetzung eines hochzyanidischen Elektrolyts

Zinkzyanid	$Zn(CN)_2$	54... 63 g/l
Natriumzyanid	NaCN	80...100 g/l
Natriumhydroxid	NaOH	80...100 g/l
Glanzzusatz		nach Vorschrift
Analysensollwerte:		
Zink		30... 35 g/l
Natriumzyanid (gesamt)		80...100 g/l
Natriumhydroxid		80...100 g/l

■ Ansatz

Der Auflösebehälter wird zu zwei Drittel des berechneten Elektrolytvolumens mit entionisiertem oder enthärtetem Wasser gefüllt. Darin wird in kleinen Mengen unter ständigem Rühren zuerst das Natriumhydroxid und anschließend das Natriumzyanid gelöst. Dabei tritt infolge des exothermen Vorgangs eine Selbsterwärmung der Lösung ein. Das Zinkzyanid ist wasserunlöslich. Es wird am besten mit Wasser zu einem Brei angerührt und danach in kleinen Portionen unter ständigem Umrühren in die zyanidische Lösung gegeben. Nach Abkühlen des Elektrolyts wird dieser in den Arbeitsbehälter filtriert und mit entionisiertem Wasser auf das vorgesehene Volumen aufgefüllt.
Nach dem Zusatz der Glanzbildner und gutem Durchmischen ist der Elektrolyt gebrauchsfertig.

Von galvanotechnischen Fachfirmen werden zum Ansatz der zyanidischen Zinkelektrolyte präparierte Salzmischungen angeboten.
Vor Inbetriebnahme des Elektrolyts sind Kontrollanalyse und Arbeitsprobe zweckmäßig. Ein Durcharbeiten ist bei den zyanidischen Elektrolyten nicht unbedingt erforderlich.

■ Arbeitsbedingungen

	Gestellteile	Kleinteile
pH-Wert	> 14	> 14
Temperatur	20...45 °C	20...45 °C
Stromdichte	1... 5 A/dm^2	0,3... 2 A/dm^2
Spannung	2..., 6 V	8...15 V
Stromausbeute	80...90%	

Eine Bewegung des Elektrolyts oder der Werkstücke bei der Gestellteilverzinkung ist nicht erforderlich.

■ Anoden

Als Anodenmaterial wird Feinzink mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,98% Zink verwendet. Die Anoden kommen hauptsächlich in Form gegossener Platten, Knüppel, Linsen oder Kugeln (auch als Schüttgut) zur Anwendung. Die elektrolytische Auflösung erfolgt nach der Gleichung

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$$

Zum Verhindern der Passivität der Zinkanoden soll die anodische Stromdichte im hochzyanidischen Elektrolyt 4 A/dm^2 nicht überschreiten.
Als Anodenumkleidung eignen sich Gewebe aus Polyamid oder Polyvinylchlorid. Baumwolle kann in dem hochalkalischen Elektrolyt nicht eingesetzt werden.
In dem alkalischen Elektrolyt werden die Zinkanoden durch den hohen Gehalt an Alkalihydroxiden auch chemisch gelöst.
Bei längerer Arbeitsunterbrechung müssen die Anoden vom Elektrolyt getrennt werden, um eine Zinkanreicherung zu vermeiden. Das geschieht durch Herausnehmen der Anoden aus dem Arbeitsbehälter oder durch Ablassen des Elektrolyts in einen Reservebehälter.
Bei einem zu hohen Zinkgehalt können die Zinkanoden in alkalisch-zyanidischen Elektrolyten durch Stahlanoden ersetzt werden, bis der Sollwert wieder erreicht ist.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Als Metallträger wird zum Ansatz der zyanidischen Zinkelektrolyte in den meisten Fällen das Zinkzyanid $Zn(CN)_2$ oder Zinkoxid ZnO verwendet. Diese Zinkverbindungen sind in Wasser nicht löslich. Sie werden in einer Lösung von Alkalizyanid und Alkalihydroxid (meist NaCN und NaOH) unter Komplexbildung aufgelöst.
Bei der Auflösung von Zinkzyanid können sich folgende Komplexe bilden:

$$Zn(CN)_2 + 2\ NaCN \longrightarrow \left[Na_2\ Zn(CN)_4\right]$$

$$2\ Zn(CN)_2 + 4\ NaOH \longrightarrow \left[Na_2\ Zn(CN)_4\right] + \left[Na_2\ Zn(OH)_4\right]$$

Das sich einstellende Verhältnis von Natriumtetrazyanozinkat $Na_2\left[Zn(CN)_4\right]$ zu Natriumtetrahydroxozinkat $Na_2\left[Zn(OH)_4\right]$ ist von der Elektrolytzusammensetzung abhängig.
Durch Dissoziation der beiden Komplexe liegt das Zink im komplexen Anion vor. Es wird angenommen, daß das $Na_2\left[Zn(OH)_4\right]$ der entladungsbestimmende Komplex ist.
Für die gute Arbeitsweise der zyanidischen Elektrolyte ist ein Überschuß an Natriumzyanid NaCN und Natriumhydroxid NaOH erforderlich, d. h., es wird mehr NaCN und NaOH verwendet als theoretisch zur Komplexbildung benötigt wird. Da sich im Gegensatz zum zyanidischen Kupferelektrolyt der Anteil an "freiem" NaCN oder NaOH analytisch mit einfachen Mitteln nicht bestimmen läßt, wird zur Kontrolle der Elektrolyte der Gesamtgehalt an NaCN und NaOH angegeben.
Das Einhalten eines bestimmten Verhältnisses von Gesamtnatriumzyanid zu Zink (NaCN : Zn) hat einen großen Einfluß auf

- Stromausbeute,
- Streukraft,
- Stromdichteglanzbereich.

Günstige Ergebnisse werden bei den Werten 2,5 bis 3,0 erzielt. Ein Erhöhen des Verhältnisses NaCN : Zn verringert die Stromausbeute, engt den Stromdichteglanzbereich ein und verbessert die Streufähigkeit.
Der Gehalt an Natriumhydroxid soll mindestens 50 g/l betragen. Geringere NaOH-Konzentrationen

- vermindern die Leitfähigkeit des Elektrolyts,
- verschlechtern das Aussehen der Zinkschicht (matte und graue Überzüge) und
- führen zur Anodenpassivität.

Wie alle zyanidischen Elektrolyte reichert sich auch der zyanidische Zinkelektrolyt durch Oxydation des Alkalizyanids allmählich mit Karbonat an. Konzentrationen bis zu etwa 70 g/l Natriumkarbonat Na_2CO_3 wirken sich in einem hochzyanidischen Elektrolyt nicht nachteilig aus. Sie verbessern im

geringen Maße noch die Streufähigkeit des Elektrolyts und verzögern die chemische Auflösung der Anoden. Mit steigendem Gehalt an Na_2CO_3 wird die Arbeitsweise des Elektrolyts beeinträchtigt. Der Stromdichteglanzbereich nimmt ab,und die Haftfestigkeit mit dem Grundmetall wird geringer (Neigung zur Blasenbildung). Der Gehalt an Na_2CO_3 kann wie bei dem zyanidischen Kupferelektrolyt, am günstigsten durch Abkühlen des Elektrolyts, Auskristallisieren und Abtrennen des Karbonats, verringert werden (s. Abschn. 6.1.3.2.).

Fremdmetallverunreinigungen führen bereits in sehr kleinen Konzentrationen zu unansehnlichen dunklen bzw. grauen Schichten. Zum Entfernen geringer Spuren von Fremdmetallen, wie Kadmium, Zinn, Blei, Silber, wird dem zyanidischen Zinkelektrolyt in den meisten Fällen Natriumsulfid Na_2S in Konzentrationen von 1 bis 3 g/l zugesetzt. Außer dem Zusatz von Na_2S können geringe Mengen an Fremdmetallen auch durch Behandeln des Elektrolyts mit Zinkstaub oder Durcharbeiten des Elektrolyts entfernt werden.

Die Behandlung mit Zinkstaub wird vor allem zum Ausfällen von Kupfer- und Nickelverunreinigungen angewendet.

Als Glanzbildner werden dem zyanidischen Zinkelektrolyt vorwiegend organische Verbindungen wie Aldehyde, Ketone oder Alkohole zugesetzt.

Bekannte Vertreter dieser Verbindungsklassen sind Piperonal, Vanillin, Cyclohexanon, Isopropylalkohol, Polyvinylalkohol. Diese organischen Verbindungen werden entweder allein oder in Kombination mit Salzen von Metallen der VI., VII. oder VIII. Nebengruppe des periodischen Systems angewendet.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Verzinken im zyanidischen Elektrolyt

Fehler	Ursache	Beseitigung
Zinkschicht		
matt	katodische Stromdichte zu niedrig;	Stromdichte erhöhen, Sollwerte überprüfen;
	Verhältnis NaCN : Zn gestört;	Analysieren, Sollwerte einstellen;
	Glanzbildnergehalt zu gering;	Zusatz von Glanzbildner nach Vorschrift;
	Fremdmetalle	Ausfällen mit Na_2S oder Zinkstaub
fleckig und ungleichmäßig	Grundmetall passiv;	Dekapierung verstärken;

Fehler	Ursache	Beseitigung
	Kontaktgebung ungenügend;	Kontakte überprüfen und verbessern;
	Teile blenden sich ab;	Abstände vergrößern;
	Fremdmetalle	Ausfällen mit Na_2S oder Zinkstaub
grau oder dunkel	Elektrolyttemperatur zu hoch;	Temperatur richtigstellen, Elektrolytbelastung überprüfen;
	Fremdmetalle	Ausfällen mit Na_2S oder Zinkstaub
rauh	Schwebstoffe im Elektrolyt;	Filtrieren (Anodenumkleidung überprüfen);
	Karbonatgehalt zu hoch	Auskristallisieren, filtrieren
pulvrig	katodische Stromdichte zu hoch;	Stromdichte verringern;
	Zinkgehalt zu niedrig	Analysieren, Sollwert einstellen
keine Haftfestigkeit ("Abblättern", Blasen)	Reinigung ungenügend;	Vorbehandlung überprüfen, Elektrolyt und Lösungen verstärken bzw. erneuern;
	Gehalt an NaOH oder NaCN zu hoch;	Analysieren, Sollwerte einstellen;
	Grundmetall ungeeignet	Grundmetall austauschen oder saure bzw. schwachsaure Zinkelektrolyte einsetzen
keine Abscheidung (besonders bei gehärteten oder kohlenstofffreien Stählen)	Wasserstoffaufnahme des Grundmetalls zu hoch;	Beizzeiten verkürzen;
	Verhältnis NaCN : Zn zu hoch;	Analysieren, Sollwert einstellen;
	Chromatverunreinigung (>15 mg/l CrO_3);	Reduzieren mit Zinkstaub und Durcharbeiten mit hohen Stromdichten
	Grundmetall ungeeignet	

6.4.3.3. Alkalisch-zyanidfreie Zinkelektrolyte

Beim Ansatz dieser Elektrolyte werden in den meisten Fällen Zinkoxid oder Lösungen von Zinksulfat mit

- **Natrium**hydroxid oder
- **Kalium**diphosphat

umgesetzt, z. B.

$$ZnO + 4\ NaOH + H_2O \longrightarrow [Na_2\ Zn(OH)_4] + 2\ NaOH$$

$$ZnO + 2\ K_4P_2O_7 + H_2O \longrightarrow [K_6\ Zn(P_2O_7)_2] + 2\ KOH$$

Beide Elektrolyttypen enthalten die zur Komplexbildung erforderliche Verbindung im Überschuß und in einem bestimmten Verhältnis zum Zinkgehalt. Weitere anorganische oder organische Zusätze verbessern die Schicht- und Elektrolyteigenschaften.
Dem alkalisch-zyanidfreien Zinkelektrolyt auf der Basis des Hydroxokomplexes werden z. B. Polykondensationsprodukte aus Piperazin, Formaldehyd und Epichlorhydrin im Gemisch mit Thioharnstoff und einem aromatischen Aldehyd zugesetzt.

■ Beispiel eines Natriumhydroxozinkatelektrolyts (Natriumzinkatelektrolyt)

Ansatz		
Zinkoxid	ZnO	10... 20 g/l
Natriumhydroxid	NaOH	100...120 g/l
Glanzzusatz		nach Vorschrift
Analysensollwerte:		
Zink		8... 16 g/l
NaOH		100...120 g/l

Arbeitsbedingungen	Gestellteile	Kleinteile
pH-Wert	> 14	> 14
Temperatur	20...30 °C	20...30 °C
Stromdichte	1... 3 A/dm^2	0,5... 1 A/dm^2
Spannung	2... 6 V	6...12 V
Stromausbeute	90...70%	

Der Natriumzinkatelektrolyt eignet sich zum Verzinken von Gestell- und Kleinteilen. Durch den starken Abfall der katodischen Stromausbeute bei steigender Stromdichte (s. Bild 6.13) werden in diesen Elektrolyten, die keine zusätzlichen organischen oder anorganischen Komplexbildner enthalten, vorwiegend folgende Stromdichtebereiche angewendet:

- Gestellteile 1,0...2,0 A/dm^2
- Kleinteile 0,5...1,0 A/dm^2

Für das Verzinken von Gestellteilen ist eine Katodenbewegung erforderlich. Das Verhältnis von Zink zu Natriumhydroxid soll 1 : 8 bis 1 : 10 betragen. Sinkt der Zinkgehalt unter 8 g/l, verbleiben die Anoden während der Arbeitspausen im Elektrolyt. Steigt der Zinkgehalt über 16 g/l, werden alle Zinkanoden durch Stahlanoden ersetzt.
Bei Arbeitsunterbrechungen sind die Anoden aus dem Elektrolyt zu entfernen.

■ Beispiel eines Zinkdiphosphatelektrolyts

Ansatz		
Zinkdiphosphat	$Zn_2P_2O_7$	50... 70 g/l
Kaliumdiphosphat	$K_4P_2O_7$	250...300 g/l
Ammoniumhydrogenphosphat	$(NH_4)_2HPO_4$	20... 30 g/l
Dextrin		1... 3 g/l
Arbeitsbedingungen		
pH-Wert		8... 10
Temperatur		20... 50 °C
Stromdichte		1... 5 A/dm^2
Stromausbeute		85... 90%

Für das Verzinken von Gestellteilen wird eine Katodenbewegung empfohlen. Der Zinkdiphosphatelektrolyt kann zum Verzinken von Gestell- und Kleinteilen verwendet werden. Er eignet sich besonders für das Beschichten von Stahlfedern. Durch die geringe Wasserstoffaufnahme des Grundmaterials wird die Dauerschwingfestigkeit nicht beeinträchtigt.
Stahlanoden oder Apparateteile aus Stahl dürfen in dem Zinkdiphosphatelektrolyt nicht eingesetzt werden.

6.4.3.4. Schwachsaure Zinkelektrolyte

Zwischen dem sauren und schwachsauren Zinkelektrolyt besteht in der qualitativen Zusammensetzung der anorganischen Bestandteile kein großer Unterschied. Die schwachsauren Elektrolyte besitzen einen höheren pH-Wert und einen geringeren Zinkgehalt. Sie enthalten Kombinationen spezieller organischer Verbindungen zur Glanzbildung und Einebnung.
Metallträger sind

- Zinksulfat,
- Zinkchlorid.

Im praktischen Betrieb wird dabei Zinkoxid ZnO mit H_2SO_4 bzw. HCl umgesetzt:

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

$$ZnO + 2\ HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

Die Pufferung der Elektrolyte erfolgt mit

- Borsäure oder
- Azetaten (z. B. Natriumazetat).

Zur Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit bzw. zur Verbesserung der Anodenlöslichkeit werden verwendet:

- Sulfate (z. B. Natriumsulfat),
- Chloride (z. B. Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid).

Als Glanzzusätze kommen Kombinationen organischer Verbindungen zur Anwendung, die in ihrem Zusammenwirken zu den gewünschten hochglänzenden und eingeebneten Zinkschichten mit guter Glanztiefenstreuung führen. Ohne diese organischen Zusätze werden nur mattgraue und unzusammenhängende Überzüge abgeschieden. Ein solcher Glanzzusatz enthält im wesentlichen folgende typische Verbindungen:

- organische Säure, vorwiegend Oxykarbonsäuren,
- aromatische Aldehyde oder Ketone,
- nichtionogenes Tensid, z. B. Polyglykoläther.

Während die organische Säure in Verbindung mit dem Tensid die gute Streufähigkeit und Glanztiefenstreuung bewirkt, werden durch die Kombination mit bestimmten Aldehyden oder Ketonen der Glanz und die Einebnung erzielt.

■ Beispiel eines schwachsauren Elektrolyts

Ansatz		
Zinkchlorid	$ZnCl_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$	100...125 g/l
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	180...190 g/l
Glanzzusatz		nach Vorschrift
Analysensollwerte:		
Zink		40... 50 g/l
Chlorid		170...180 g/l

Arbeitsbedingungen	Gestellteile	Kleinteile
pH-Wert	4,5... 5,5	4,5... 5,5
Temperatur	20 ...30 °C	20....35 °C
Stromdichte	2 ... 4 A/dm^2	0,5... 2 A/dm^2
Spannung	2 ... 6 V	6 ...12 V
Stromausbeute	95...98%	

Für das Verzinken von Gestellteilen ist eine Katodenbewegung zu empfehlen.

Die schwachsauren Zinkelektrolyte eignen sich zum Abscheiden besonders dekorativer Zinkschichten auf Gestell- und Kleinteilen. Sie werden aufgrund ihrer guten Deckfähigkeit und relativ hohen Stromausbeute (geringe Wasserstoffversprödung) auch zum Verzinken von Gußteilen und Federstahl eingesetzt.
Hochglänzende Zinkschichten erfordern vor allem bei automatischem Betrieb spezielle Chromatierverfahren (s. Abschn. 7.4.).

Folgende Verunreinigungen wirken sich bereits in geringen Mengen störend auf die Zinkabscheidung aus:

- Aluminium, Arsen, Blei, Chrom, Kadmium, Kupfer,
- Chromate, Phosphate.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Glanzverzinken im schwachsauren Elektrolyt

Fehler	Ursache	Beseitigung
Zinkschicht		
keine Haftfestigkeit (Blasen, "Abblättern")	Grundmetall ungeeignet;	
	Reinigung ungenügend;	Vorbehandlung überprüfen, Elektrolyte und Lösungen verstärken bzw. erneuern;
	Spülung ungenügend, Spülwasser verunreinigt	Spülstufen bzw. Wasserzufluß erhöhen, Spülwasser erneuern, bewegen
rauh	Schwebstoffe im Elektrolyt;	Filtrieren (Anodenumkleidung überprüfen);
	Bleiverunreinigung;	Elektrolyt neu ansetzen (keine Regenerierung möglich);
	Chromatverunreinigung	Reduzieren mit Formaldehyd, anschließend Durcharbeiten mit hohen Stromdichten
Ecken und Kanten rauh ("angebrannt")	katodische Stromdichte zu hoch;	Stromdichte verringern, Elektrodenabstand überprüfen;
	Bewegung ungenügend	Katodenbewegung intensivieren
weiße Flecken	Verunreinigungen (Kadmium, Phosphate)	Durcharbeiten mit niedriger Stromdichte
dunkle Flecken	Verunreinigungen: - Blei - Kupfer	siehe unter "rauh" Durcharbeiten mit niedriger Stromdichte
graue Streifen	Chromatverunreinigung	siehe unter "rauh"
Glanz ungenügend	Glanzzusatz zu gering;	Erhöhung unter Beachtung der Vorschrift;

Fehler	Ursache	Beseitigung
	Verunreinigungen (Kupfer, Kadmium, Blei, Chromat)	siehe unter "rauh", "weiße" bzw. "dunkle Flecken"
sehr hoher Glanz mit Narben	Glanzzusatz zu hoch	Durcharbeiten, Dosierung korrigieren

6.5. Kadmium

Chemisches Symbol	Cd
Wertigkeit	2
relative Atommasse	112,41
Dichte	8,64 g/cm^3
Ae Cd^{2+}, theoretisch	2,097 g/Ah
Schmelzpunkt	321 °C

6.5.1. Eigenschaften

Elektrolytisch abgeschiedene Kadmiumschichten besitzen eine helle, silberweiße Farbe. Sie sind in vielen Eigenschaften dem Zink sehr ähnlich. Härte und Schmelzpunkt des Kadmiums liegen etwas unter denen des Zinks. Die Kadmiumschichten sind auch mit nichtaggressiven Flußmitteln gut lötbar.
Kadmium ist in Alkalien sowie in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure schwer löslich. Es wird leicht von Salpetersäurelösung angegriffen.

Kadmium läßt sich auf fast allen gebräuchlichen Metallen elektrolytisch abscheiden. Es ist ein unedles Metall und zeigt ebenso wie Zink gegenüber Eisen und Stahl ein elektronegatives Verhalten. Bei einem Korrosionsangriff gehen die Kadmiumüberzüge auf Eisenwerkstoffen leichter in Lösung als der Grundwerkstoff, obwohl sich die Standardpotentiale der beiden Metalle kaum unterscheiden (s. Abschn. 2.7.6.).
An der Atmosphäre bilden sich im Gegensatz zum Zink auf den Kadmiumschichten dünne und feste Beläge aus, die je nach dem Verunreinigungsgrad der Luft ein dunkelbraunes bis schwarzes Aussehen aufweisen. In geschlossenen Geräten können Kadmiumschichten unter bestimmten klimatischen Bedingungen durch Exhalate organische Stoffe, wie Ameisen- oder Essigsäure, unter Bildung weißer Korrosionsprodukte und Whisker zerstört werden (ähnlich wie bei Zinkschichten).

Kadmiumschichten werden ebenso wie Zinkschichten zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit chromatiert oder für spezielle Zwecke noch lakkiert (s. Abschn. 7.4.).

6.5.2. Anwendungsgebiete

Kadmium wird als aktives Schutzmetall vorwiegend auf Bau- und Apparateteilen aus Eisen und Stahl abgeschieden. Es findet hauptsächlich in der Elektrotechnik und Elektronik Verwendung, da die Korrosionsprodukte des Kadmiums in stromleitenden Baugruppen nicht so störend wie die des Zinks wirken und Kadmiumschichten sich leichter löten lassen. Kadmium wird außerdem noch für das Beschichten von Bau- und Beschlagteilen sowie Verbindungselementen aus Stahl, zum Einsatz in tropischen und subtropischen Klimaten, destilliertem Wasser, Schwitzwasser und feuchter Meeresluft verwendet. In schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre sind chromatierte Zinkschichten den chromatierten Kadmiumschichten überlegen (s. Abschn. 6.4.2. und 7.4.).
Kadmium darf für Gebrauchsgegenstände, die mit Nahrungs- und Genußmitteln in Berührung kommen, nicht verwendet werden.
Durch die Einstufung der meisten Kadmiumverbindungen in die Giftabteilung 1 ist die Anwendung von Kadmium als Oberflächenschutzmetall stark eingeschränkt worden. Als Alternativlösungen werden je nach Anforderung Zink-, Zinn- oder Nickelschichten verwendet.

6.5.3. Verfahrenstechnische Grundlagen

Zum elektrolytischen Abscheiden von Kadmium kommen nach ihrer praktischen Bedeutung vor allem zwei Elektrolyttypen in Betracht:
- alkalisch-zyanidische und
- saure.

Die alkalisch-zyanidischen Elektrolyte werden am meisten verwendet. Die Abscheidung des Kadmiums erfolgt aus einem Zyanidkomplex mit sehr guter Streufähigkeit. Durch Zusatz organischer Verbindungen werden glänzende Kadmiumschichten erzielt. Die katodische Stromausbeute beträgt 85 bis 95%.
Saure Elektrolyte sind in den meisten Fällen auf Sulfatbasis aufgebaut. Sie enthalten Gemische organischer Verbindungen, die die Abscheidung des Kadmiums aus der einfachen Salzlösung z. T. durch Komplexbildung inhibieren. Dadurch lassen sich feinkörnige und glänzende Schichten mit guter Streufähigkeit herstellen. Die katodische Stromausbeute liegt bei 90 bis 100%.
Die elektrolytische Abscheidung des Kadmiums erfolgt in beiden Elektrolyten aus der zweiwertigen Form.
Kadmiumschichten können direkt auf Eisen und Stahloberflächen abgeschieden werden.

6.5.3.1. Alkalisch-zyanidischer Kadmiumelektrolyt

Die zyanidischen Kadmiumelektrolyte enthalten im wesentlichen Kadmiumzyanid, Natriumzyanid und Natriumhydroxid.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung für Gestellteile

Kadmiumzyanid	$Cd(CN)_2$	22... 45 g/l
Natriumzyanid	NaCN	80...100 g/l
Natriumhydroxid	NaOH	10... 20 g/l
Glanzzusatz		nach Vorschrift
Analysensollwerte:		
Kadmium		15... 30 g/l
Natriumzyanid (gesamt)		80...100 g/l
Natriumhydroxid		10... 20 g/l

Ein Elektrolyt zum Verkadmen von Kleinteilen in Trommel- oder Glockenapparaten wird am günstigsten mit einem Kadmiumgehalt von 10 bis 15 g/l betrieben.

■ Ansatz

Der Auflösebehälter wird zu zwei Drittel des berechneten Elektrolytvolumens mit entionisiertem oder enthärtetem Wasser gefüllt. Zuerst ist das Natriumzyanid zu lösen. Anschließend wird das Kadmiumzyanid mit Wasser zu einem Brei angerührt und in kleinen Mengen unter ständigem Rühren in die Natriumzyanidlösung gegeben. Dabei löst sich das Kadmiumzyanid unter Komplexbildung auf. Es folgt die allmähliche Zugabe von Natriumhydroxid ebenfalls unter ständigem Rühren. Bei den Auflösungsvorgängen tritt eine Selbsterwärmung des Elektrolyts ein. Nach dem Abkühlen wird der Elektrolyt filtriert und mit entionisiertem oder enthärtetem Wasser auf das vorgeschriebene Volumen aufgefüllt.
Der Elektrolyt sollte etwa 4 Ah/l mit einer Stromdichte von 0,5 A/dm^2 durchgearbeitet werden.
Dem eingearbeiteten Elektrolyt ist die vorgeschriebene Glanzbildnermenge zuzugeben.
Von galvanotechnischen Fachfirmen werden zum Ansatz der zyanidischen Kadmiumelektrolyte präparierte Salzmischungen angeboten, die nach den Vorschriften angesetzt werden.
Vor Inbetriebnahme des Elektrolyts sind eine Kontrollanalyse und eine Arbeitsprobe zu empfehlen.

■ Arbeitsbedingungen

	Gestellteile	Kleinteile
pH-Wert	> 13	> 13
Temperatur	20...25 °C	20...25 °C
Stromdichte	1... 5 A/dm^2	0,5...1,5 A/dm^2
Spannung	2... 6 V	8...15 V
Stromausbeute	85...95%	

Eine Katodenbewegung ist nur bei Katodenstromdichten über 3 A/dm^2 erforderlich.

■ Anoden

Als Anodenmaterial wird Kadmium mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,98% verwendet. Die Anoden kommen in Form von gegossenen Platten, Knüppeln, Linsen oder Kugeln (auch als Schüttgut) zum Einsatz.
Die elektrolytische Auflösung erfolgt nach der Gleichung

$$Cd \longrightarrow Cd^{2+} + 2\ e^-$$

Zur Gewährleistung einer guten Anodenlöslichkeit soll die anodische Stromdichte 2 A/dm^2 nicht überschreiten.
Als Anodenumkleidung eignen sich Gewebe aus Polyamid- oder Polyvinylchlorid.
Durch den hohen Gehalt an Alkalizyanid werden die Kadmiumanoden auch chemisch gelöst. Bei längeren Arbeitsunterbrechungen ist ein Herausnehmen der Kadmiumanoden aus dem Elektrolyt zu empfehlen, um ein Ansteigen des Metallgehalts zu vermeiden.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Zum Ansatz der zyanidischen Kadmiumelektrolyte können verwendet werden:

- Kadmiumzyanid $Cd(CN)_2$
- Kadmiumoxid CdO oder
- Kadmiumkarbonat $CdCO_3$

Diese Kadmiumverbindungen sind in Wasser nicht löslich. Sie werden in einer Lösung von Alkalizyanid unter Komplexbildung gelöst.
Als Alkalizyanid wird hauptsächlich Natriumzyanid angewendet.
Unabhängig von der eingesetzten Kadmiumverbindung bildet sich der Natriumtetrazyanocadmiat-Komplex nach folgenden Gleichungen:

$$Cd(CN)_2 + 2\ NaCN \longrightarrow Na_2[Cd(CN)_4]$$

$$CdO + 4\ NaCN + H_2O \longrightarrow Na_2[Cd(CN)_4] + 2\ NaOH$$

$$CdCO_3 + 4\ NaCN \longrightarrow Na_2[Cd(CN)_4] + Na_2CO_3$$

Durch elektrolytische Dissoziation des Natriumtetrazyanocadmiat-Komplexes liegt das Kadmium im komplexen $[Cd(CN)_4]^{2-}$-Anion vor, aus dem es vermutlich direkt an der Katode entladen wird.

$$Na_2[Cd(CN)_4] \longrightarrow 2\ Na^+ + [Cd(CN)_4]^{2-}$$

Ein bestimmter Gehalt an "freiem" Natriumzyanid NaCN ist zum Aufrechterhalten der Komplexbildung und der Anodenlöslichkeit erforderlich. Außerdem wird die Stromausbeute und der Stromdichteglanzbereich beeinflußt. Ein zu hoher Gehalt an "freiem" NaCN setzt die katodische Stromausbeute herab und engt den Stromdichteglanzbereich ein.
Das Natriumhydroxid gewährleistet hauptsächlich eine gute Leitfähigkeit des Elektrolyts und reguliert die anodische Polarisation.
Natriumkarbonat reichert sich wie bei allen zyanidischen Elektrolyten durch Umsetzen des Natriumzyanids auch im zyanidischen Kadmiumelektrolyt allmählich an. Es wirkt sich in geringen Mengen vorteilhaft auf den Stromdichteglanzbereich aus. Bei Konzentrationen über 50 g/l Na_2CO_3 nehmen die Stromausbeute und die Streufähigkeit ab. Der Stromdichteglanzbereich wird wieder eingeengt. Das Ausfällen und Abtrennen eines überschüssigen Karbonatgehalts kann am günstigsten durch Abkühlen des Elektrolyts auf Temperaturen von -3 bis etwa +2 °C erreicht werden (s. Abschn. 6.1.3.2.).

Als Glanzbildner werden dem zyanidischen Kadmiumelektrolyt vor allem alkoxysubstituierte zyklische bzw. heterozyklische Aldehyde oder Polyvinylalkohol zugesetzt. Zum Erweitern des Stromdichtebereichs und Erzielen besonders hochglänzender Schichten kommen zusätzlich Nickelsalze zum Einsatz.
Der Nickelgehalt soll dabei 0,1 bis 0,2 g/l nicht übersteigen. Als Tenside werden hauptsächlich Alkylarylsulfonate verwendet. Für das Beseitigen von Fehlern gelten die beim zyanidischen Glanzverzinken aufgeführten Hinweise (s. Abschn. 6.4.3.2.).

6.5.3.2. Saure Kadmiumelektrolyte

Die sauren bis schwachsauren Kadmiumelektrolyte werden in den meisten Fällen aus Kadmiumsulfat angesetzt. Im praktischen Betrieb haben sich auch Elektrolyte auf Chlorid- und Fluoroboratbasis bewährt.
Schwachsaure Kadmiumelektrolyte enthalten teilweise noch Sulfate oder Chloride, z. B. Natriumsulfat, Magnesiumsulfat oder Ammoniumchlorid.

Ein Glanzzusatz für diesen Elektrolyttyp besteht ebenfalls wie bei anderen Verfahren aus mehreren organischen Verbindungen. Als organische Verbindungen werden z. B. Naphthalinsulfonate, Thioharnstoffderivate, Äthylen-Propylen-Mischkondensate sowie aromatische Aldehyde verwendet.

■ Beispiel eines schwefelsauren Glanzkadmiumelektrolyts

Ansatz		
Kadmiumsulfat	$CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$	30...60 g/l
Schwefelsäure	H_2SO_4 (ϱ = 1,84 g/cm^3)	30...60 g/l
Glanzzusatz		nach Vorschrift
Analysenwerte:		
Kadmium		15...30 g/l
Schwefelsäure		30...60 g/l
Arbeitsbedingungen		
pH-Wert		< 1
Temperatur		20...30 °C
Stromdichte		0,5... 5 A/dm^2
Stromausbeute		90...100 %

Der saure Kadmiumelektrolyt kann zum Verkadmen von Gestell- und Kleinteilen eingesetzt werden. Für das Verkadmen von Gestellteilen ist eine Katoden- oder Elektrolytbewegung erforderlich.
Je nach der Zusammensetzung bzw. Konzentration des Glanzzusatzes können halb- bis hochglänzende Kadmiumschichten mit einer guten Glanztiefenstreuung abgeschieden werden.
Durch die hohen katodischen Stromausbeuten besteht keine Gefahr der Wasserstoffversprödung des Grundwerkstoffs.

6.6. Zinn

Chemisches Symbol	Sn
Wertigkeit	2; 4
relative Atommasse	118,69
Dichte	7,28 g/cm^3
Ae Sn^{2+}, theoretisch	2,214 g/Ah

Ae Sn^{4+}, theoretisch	1,107	g/Ah
Schmelzpunkt	232	°C

6.6.1. Eigenschaften

Elektrolytisch abgeschiedenes Zinn besitzt ein silberweißes Aussehen. Die Schichten sind relativ beständig gegen atmosphärische Einflüsse und oxydieren erst bei längerem Lagern.
Das Standardpotential des Zinns beträgt -0,14 V. Im Korrosionselement mit Eisen ist die Zinnschicht Katode und in Verbindung mit Kupfer die Anode.

Zinn wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Es löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure.

$$Sn + 2\ HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$$

Mit konzentrierter Salpetersäure reagiert das Metall heftig unter Bildung von Zinnoxid.

$$Sn + 2\ HNO_3 \longrightarrow SnO_2 + NO_2 + NO + H_2O$$

In heißen Lösungen von Alkalihydroxiden wird Zinn als Hydroxostannat (allgemein als Stannat bezeichnet) komplex gelöst.

$$Sn + 2\ NaOH + 4\ H_2O \longrightarrow Na_2\left[Sn(OH)_6\right] + 2\ H_2$$

Zinn liegt bei niedrigen Temperaturen in zwei allotropen Modifikationen vor. Unterhalb +13,2 °C geht die hexagonale Struktur (weißes Zinn) in die unter diesen Bedingungen stabilere kubische Form (graues Zinn) über. Durch den langsam verlaufenden Umwandlungsprozeß und die Verzögerung des Vorgangs durch mitabgeschiedene Verunreinigungen können Zinnschichten auch kurzzeitig niedrigen Temperaturen ausgesetzt werden. Die Bildung der kubischen Modifikation kann durch gezielte Mitabscheidung geringer Blei- oder Wismutanteile verzögert oder verhindert werden.
Zinnsalzlösungen sind farblos. Die zweiwertigen Verbindungen neigen in sauren und alkalischen Medien zum Oxydieren. Beim Verdünnen der Lösungen werden Zinnsalze hydrolytisch gespalten. Dabei bildet sich z. B. kolloidales Zinn(IV)-oxid, das durch Trübung der Lösung sichtbar ist. Im Falle zweiwertiger Zinnverbindungen erfolgt vor der Hydrolyse die Oxydation zur vierwertigen Stufe.

Beispiel der Hydrolyse von Zinnsulfat

$$SnSO_4 + H_2SO_4 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow Sn(SO_4)_2 + H_2O$$
$$Sn(SO_4)_2 + 4\ H_2O \longrightarrow Sn(OH)_4 + 2\ H_2SO_4$$

$$SnSO_4 + \tfrac{1}{2}\ O_2 + 3\ H_2O \longrightarrow Sn(OH)_4 + H_2SO_4$$

6.6.2. Anwendungsgebiete

Durch die Schwierigkeit, Zinn elektrolytisch in dichter, festhaftender und glänzender Form abzuscheiden, war die Feuerverzinnung lange Zeit vorherrschend. Heute sind die Anwendungsgebiete beider Verfahren weitgehend abgegrenzt.
Die elektrolytische Verzinnung wird speziell eingesetzt für

- Kleinteile und Hohlkörper,
- Teile mit Bohrungen und Gewinden,
- Gegenstände aus Kupfer und Kupferlegierungen zur Verhinderung einer intermetallischen Phasenbildung,
- Schichten mit gleichmäßiger Dicke.

Die Anwendungsgebiete der elektrolytischen Zinnabscheidung liegen vorwiegend im Bereich des technischen Korrosionsschutzes. Die Schichtdicken betragen 0,5 bis 50 µm.
Typische Einsatzgebiete mit Angabe einer durchschnittlichen Mindestschichtdicke (in Klammer) sind:

- Herstellen von "Weißblech" mit anschließendem Lackieren (0,5 µm),
- Diffusionsbarriere für den Schwefel bei der Herstellung gummiummantelter Kupferdrähte (2 µm),
- lötfähige Überzüge in der Elektrotechnik (5 µm),
- Ätzresist bei der Herstellung "gedruckter Schaltungen" (8 µm),
- Korrosionsschutz für Geräte und Maschinenteile in der Nahrungsmittelindustrie und Hauswirtschaft (15 µm),
- Verringern der Reibungskorrosion und Verbessern der Notlaufeigenschaften von Lagern (40 µm).

6.6.3. Verfahrenstechnische Grundlagen

Zinnschichten können aus sauren und alkalischen Elektrolyten abgeschieden werden. Zwischen beiden Elektrolyttypen bestehen folgende charakteristische Unterschiede

	sauer	alkalisch
Wertigkeit	2	4
pH-Wert	< 1	> 12
Temperatur in °C	20...50	80...95
Katodische Stromdichte in A/dm^2	0,3... 5	1... 1,5
Stromausbeute in %	95 ...100	65...85
Streufähigkeit in %	15...35	55...70

Stahl, Kupfer sowie Kupferlegierungen können in beiden Elektrolyttypen direkt verzinnt werden. Zur Gewährleistung einer guten Lötbarkeit der Zinnschichten vor allem bei längerer Lagerung werden bei Kupfer und Kupferlegierungen Nickelzwischenschichten in einer Dicke von etwa 2 μm vorgesehen. Diese Zwischenschichten wirken als Diffusionsbarriere und verhindern die Bildung schlecht lötbarer intermetallischer Zinnverbindungen mit Kupfer bzw. Zink.

6.6.3.1. Saure Zinnelektrolyte

Der schwefelsaure Zinnelektrolyt wird am häufigsten verwendet. Auch die handelsüblichen Glanzzinnelektrolyte sind auf Zinnsulfatbasis aufgebaut.

■ Beispiele für Elektrolytzusammensetzungen

	mattarbeitender Zinnelektrolyt	Glanzzinn-elektrolyt
Zinn(II)-sulfat $SnSO_4$	25... 35 g/l	15... 25 g/l
Schwefelsäure H_2SO_4 (ϱ=1,84 g/cm^3)	100...120 g/l	100...160 g/l
β-Naphtol	0,5... 1 g/l	
Gelatine	1... 2 g/l	
Glanzzusatz		nach Vorschrift etwa 0,5...1 g/l
Analysensollwerte:		
Zinn	14... 20 g/l	8... 14 g/l
Schwefelsäure	100...120 g/l	100...160 g/l

■ Ansatz

Es werden zunächst zwei Drittel des Elektrolytvolumens an enthärtetem oder entionisiertem Wasser vorgelegt. Langsam und unter ständigem Rühren wird die berechnete Schwefelsäuremenge zugesetzt. In dieser verdünnten Säure wird anschließend das Zinnsulfat gelöst. Danach erfolgt die Zugabe der organischen Verbindungen. Der Elektrolyt wird mit Wasser auf das vorgesehene Volumen aufgefüllt und filtriert.

■ Arbeitsbedingungen

Wie bei allen einfachen Elektrolyten ist die katodische Stromdichte mattarbeitender Zinnsulfatelektrolyte von der Temperatur und der Intensität der Katodenbewegung abhängig.

Bei der Glanzverzinnung ist die Elektrolyttemperatur begrenzt, da der Glanzgrad oberhalb 25 °C sehr rasch abnimmt.
Zinn ist wenig inhibitorempfindlich. Die glänzende Zinnabscheidung erfordert daher einen intensiven Elektrolytaustausch (Katodenbewegung).
Im praktischen Betrieb sind folgende Arbeitsbedingungen bei der Verzinnung in Sulfatelektrolyten üblich:

Mattzinnelektrolyt für Gestell- und Kleinteile:

pH-Wert	< 1
Temperatur	20 ... 50 °C
Stromdichte	0,3... 5 A/dm
Spannung	0,5... 6 V
Stromausbeute	95 ...100 %

Für Gestellteile ist bei Stromdichten über 3 A/dm^2 eine Katodenbewegung erforderlich.

Glanzzinnelektrolyt für Gestellteile:

pH-Wert	< 1
Temperatur	15 ... 25 °C
Stromdichte	1 ... 4 A/dm^2
Spannung	0,5... 5 V
Stromausbeute	95 ...100 %
Bewegung	intensive Katodenbewegung

■ Anoden

Als Anodenwerkstoff wird Elektrolytzinn mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,9% verwendet. Die Anoden kommen in Form von Platten oder Knüppeln zum Einsatz.
Die anodische Stromdichte soll 2,5 A/dm^2 nicht überschreiten.
Auf den Anoden bildet sich während des Arbeitens ein schwammiger Belag, der wahrscheinlich aus vierwertigen Zinnverbindungen besteht. Es empfiehlt sich, Anodenumkleidungen aus PVC-Gewebe zu verwenden.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Metallträger des Elektrolyts ist das Zinnsulfat. Diese Verbindung liefert die zur Abscheidung erforderliche Konzentration an zweiwertigen Zinnionen.
Durch den Schwefelsäureanteil wird die elektrolytische Leitfähigkeit erhöht, die Hydrolyse unterdrückt und die Abscheidung feinkristalliner

Schichten ermöglicht. Die Wirkungsweise der Säure auf die Struktur des Überzugs beruht auf der Verringerung der Zinnionenkonzentration mit steigendem Säuregehalt.
Das Abscheiden dichter und festhaftender Zinnschichten aus sauren Elektrolyten gelingt nur in Gegenwart organischer Zusätze. Durch die geringe Inhibitorempfindlichkeit des Zinns werden dem Elektrolyt mehrere organische Verbindungen zugegeben. Phenolderivate und Proteine erweisen sich als besonders wirksame Inhibitoren für mattarbeitende saure Zinnelektrolyte. Bei der Glanzverzinnung werden abgestimmte Gemische organischer Verbindungen eingesetzt, die in den meisten Fällen aus ungesättigten Carbonylverbindungen bestehen und spezielle Netzmittel enthalten.
Zum Vermeiden oder Verringern von dendritischen Auswüchsen (Spieße, Whisker), die unmittelbar nach der Abscheidung oder erst nach längeren Lagerzeiten auf dem Zinnüberzug entstehen können, werden dem Sulfatelektrolyt geringe Mengen Antimonchlorid ($SbCl_3$) oder Wismutchlorid ($BiCl_3$) zugesetzt (1 bis 2% bezogen auf die Zinnsulfatkonzentration).
Die Ursachen für diese Whiskerbildung sind vielfältig und dadurch schwer zu erfassen. Einfluß haben z. B. Korngröße, innere Spannungen, Verunreinigungen, Trocken- und Lagerbedingungen der Überzüge. Zu dünne Zinnschichten (Porosität) fördern das Whiskerwachstum (Bedeutung von Zwischenschichten). Nickelzwischenschichten ($\geq$ 3 µm) hemmen die Whiskerbildung.
Für elektrotechnische oder elektronische Bauelemente empfiehlt sich deshalb der Einsatz eines Zinn-Blei-Legierungselektrolyts auf Fluoroboratbasis (s. Abschn. 6.9.4.3.), da bereits geringe Bleianteile in der Zinnschicht die Whiskerbildung verhindern.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Verzinnen in sauren Elektrolyten

1. Mattzinnelektrolyt

Fehler	Ursache	Beseitigung
Zinnschicht		
rauh	Schwebstoffe im Elektrolyt	Filtrieren (Anodenumkleidung überprüfen)
grobkristallin	Verarmung an organischen Zusätzen;	Zugabe von Feinkornzusatz;
	Elektrolyttemperatur zu hoch	Temperatur verringern
pulvrig, keine Haftfestigkeit	katodische Stromdichte zu hoch	Stromdichte verringern; Katodenbewegung intensivieren; Temperatur erhöhen

Fehler	Ursache	Beseitigung
Elektrolyt		
Gelbfärbung	vierwertige Zinnverbindungen	bei Zinn(IV)-gehalt > 10 g/l Ausfällen mit Polyphosphaten

2. Glanzzinnelektrolyt

Fehler	Ursache	Beseitigung
Zinnschicht		
rauh	Schwebstoffe im Elektrolyt	Filtrieren (Anodenumkleidung überprüfen)
matt	Elektrolyttemperatur zu hoch;	Temperatur verringern;
	Glanzzusatz ausgearbeitet	Glanzzusatz zugeben
Reliefbildung	Glanzzusatzüberschuß	Durcharbeiten des Elektrolyts; Netzmittel zugeben
keine Abscheidung an Bohrungen	Netzmittelmangel	Netzmittel zugeben
Verschiebung des Glanzbereiches zu höheren Stromdichten	Zinnkonzentration zu hoch;	Analysensollwerte einstellen
	Schwefelsäuregehalt zu niedrig	

6.6.3.2. Alkalischer Zinnelektrolyt

Der alkalische Zinnelektrolyt ist durch einen einfachen Aufbau gekennzeichnet. Gegenüber den sauren Elektrolyten hat er jedoch infolge seiner ungünstigen Arbeitsbedingungen an Bedeutung verloren.
Die alkalischen Elektrolyte werden hauptsächlich für das Verzinnen stark profilierter Gestellteile eingesetzt. Die Schichten aus diesen Elektrolyten sind feinkristallin und matt.

■ Beispiele für Zusammensetzungen alkalischer Zinnelektrolyte

		I	II
Natriumhydroxostannat	$Na_2[Sn(OH)_6]$	100 g/l	75 g/l
Natriumhydroxid	NaOH	10 g/l	7,5 g/l
Natriumazetat	CH_3COONa		12,5 g/l
Natriumperborat	$NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$		1 g/l

■ Ansatz

Der Ansatz des Elektrolyts erfolgt aus den Einzelbestandteilen. Es werden etwa zwei Drittel vom Elektrolytvolumen mit Wasser vorgelegt. Darin wird das Natriumhydroxid vorsichtig in kleinen Mengen gelöst. Die Lösung erwärmt sich durch den exothermen Vorgang. Sie wird weiter auf 70 bis 80 °C erhitzt. In die heiße Lösung wird unter intensivem Rühren das Stannat in kleinen Portionen gegeben. Wenn das Stannat vollkommen gelöst ist, können weitere Elektrolytzusätze erfolgen. Abschließend wird mit Wasser auf das vorgeschriebene Volumen aufgefüllt. Das zum Ansatz verwendete Wasser soll 15 °dH nicht übersteigen. Nach dem Filtrieren ist der Elektrolyt gebrauchsfertig.

■ Arbeitsbedingungen

pH-Wert	> 12
Temperatur	70...80 °C
Stromdichte	1... 3 A/dm^2
Stromausbeute	65...85 %

Eine Elektrolyt- oder Katodenbewegung ist zu empfehlen.
Die aus den Stannatelektrolyten abgeschiedenen Zinnschichten sind feinkristallin. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die katodische und anodische Stromausbeute sowie die Keimbildungszahl. Andererseits wird bei Elektrolyttemperaturen über 80 °C die Hydrolyse begünstigt.

■ Anoden

In dem Anodenmaterial und der Anodenform bestehen keine Unterschiede zu den sauren Zinnelektrolyten (s. Abschn. 6.6.3.1.). Eine Anodenumkleidung ist nicht erforderlich.
Für die ordnungsgemäße Arbeitsweise der alkalischen Elektrolyte ist die Einhaltung eines bestimmten anodischen Stromdichtebereichs von besonderer Bedeutung. Er beträgt bei den angegebenen Elektrolyttemperaturen 1,0 bis 2,5 A/dm^2. Unter diesen Bedingungen geht das Zinn in vierwertiger Form in

Lösung. Visuell ist dieser Zustand an einem grüngelben Anodenbelag und der geringen Sauerstoffentwicklung zu erkennen.
Blanke Anoden oder ein weißer Belag sind Anzeichen für eine zu niedrige anodische Stromdichte. Das Zinn löst sich unter diesen Bedingungen zweiwertig.
Die Zinn(II)-Verbindungen führen zu schwammigen und rauhen Überzügen, der Elektrolyt färbt sich dunkel.
Ein schwarzer Anodenbelag und starke Sauerstoffentwicklung weisen auf zu hohe anodische Stromdichten und die Passivität der Anoden hin. Der Elektrolyt verarmt an entladungsfähigen Zinn(IV)-Ionen und die katodische Stromausbeute nimmt ab.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Der Metallträger des alkalischen Zinnelektrolyts ist das Natriumhexahydroxostannat. Der Komplex dissoziiert in zwei Stufen.

$$Na_2[Sn(OH)_6] \rightleftharpoons 2\ Na^+ + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

$$[Sn(OH)_6]^{2-} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 6\ OH^-$$

Der Metallgehalt des Elektrolyts kann zwischen 10 bis 70 g/l schwanken, ohne daß die feinkristalline Struktur beeinträchtigt wird oder pulvrige Überzüge entstehen. Mit steigendem Metallgehalt erhöht sich die katodische Stromausbeute.

Das Alkalihydroxid hat folgende Aufgaben:

- Erhöhen der elektrolytischen Leitfähigkeit,
- Verbessern der Anodenlöslichkeit,
- Verhindern der Hydrolyse.

Der Hydroxidgehalt ist für die Arbeitsweise und die feinkristalline Abscheidung von Bedeutung. Im Natriumstannatelektrolyt beträgt das Verhältnis von Stannat zu Hydroxid 5 : 1 bis 10 : 1. Hydroxidüberschuß verringert die anodische Stromausbeute und führt zur Bildung zweiwertiger Zinnverbindungen.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Verzinnen in alkalischen Elektrolyten

Fehler	Ursache	Beseitigung
Zinnschicht		
rauh	Schwebstoffe im Elektrolyt	Filtrieren

Fehler	Ursache	Beseitigung
dunkel	Elektrolyttemperatur zu niedrig;	Temperatur erhöhen;
	katodische Stromdichte zu hoch;	Stromdichte verringern;
	Hydroxidgehalt zu hoch	pH-Wert mit Essigsäure richtigstellen
pulvrig	Metallgehalt zu niedrig;	Stannat zugeben;
	katodische Stromdichte zu hoch	Stromdichte verringern
schwammig (Elektrolyt färbt sich dunkel)	zweiwertige Zinnverbindungen;	Oxydation mit Natriumperborat (1 bis 2 g/l);
	Elektrolyttemperatur zu hoch	Temperatur verringern
Anoden		
blank oder mit weißem Belag	anodische Stromdichte zu niedrig:	Stromdichte erhöhen
		Anodenoberfläche verringern;
	Hydroxidgehalt zu hoch	pH-Wert mit Essigsäure richtigstellen
schwarz, starke O_2-Entwicklung (passiv)	anodische Stromdichte zu hoch;	Anodenoberfläche vergrößern;
	Hydroxidgehalt zu niedrig	Hydroxid zugeben

6.7. Blei

Chemisches Symbol	Pb
Wertigkeit	2; 4
relative Atommasse	207,19
Dichte	11,34 g/cm^3
Ae Pb^{2+}, theoretisch	3,865 g/Ah
Schmelzpunkt	327 °C

6.7.1. Eigenschaften und Anwendung

Elektrolytblei besitzt ein graues bis graublaues Aussehen. Es ist sehr weich und wird an der Atmosphäre durch Oxydation schnell matt und unansehnlich. Blei ist besonders beständig gegen Schwefelsäure und Schwefeldioxid.

Das elektrolytische Verbleiben wird nur in geringem Umfang für technische Zwecke genutzt. Es findet im chemischen Apparatebau und speziell für solche Teile Anwendung, die mit Schwefelsäure bzw. Schwefeldioxid in Berührung kommen. Dabei werden je nach der Beanspruchung Bleischichten in Dikken von 10 bis 50 µm abgeschieden. Für besonders hohe Ansprüche werden Bleiüberzüge bis zu einer Dicke von 0,5 mm aufgelegt. Bei der Verwendung von Stahl als Grundmetall kann zum Erhöhen der Korrosionsbeständigkeit eine dünne Kupfer- oder Nickelzwischenschicht verwendet werden.

6.7.2. Verfahrenstechnische Grundlagen

Zum elektrolytischen Abscheiden von Blei wurden zahlreiche Elektrolyte entwickelt. Praktische Bedeutung besitzen vor allem die sauren Bleielektrolyte auf Basis

- Fluoroborat $Pb(BF_4)_2$,
- Fluorosilikat $PbSiF_6$,
- Sulfamat $Pb(SO_3NH_2)_2$.

Die Abscheidung des Bleis erfolgt in diesen Elektrolyten aus der zweiwertigen Form.

$$Pb^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Pb$$

Die katodischen und anodischen Stromausbeuten betragen dabei 90 bis 100%. Die Überzüge können direkt auf Eisen und Stahl abgeschieden werden.

6.7.3. Bleifluoroboratelektrolyt

■ Beispiel der Zusammensetzung eines Bleifluoroboratelektrolyts

Zum Ansatz werden am günstigsten handelsübliche Lösungen von Bleifluorokonzentrat verwendet. Diese Lösungen enthalten Tetrafluoroborsäure und Borsäure im Überschuß.

Analysensollwerte:

Blei	Pb	100...120 g/l
freie Fluoroborsäure	HBF_4	30... 50 g/l
freie Borsäure	H_3BO_3	10... 20 g/l

Im gebrauchsfertigen Elektrolyt erhöht der Gehalt an freier Tetrafluoroborsäure die Leitfähigkeit und wirkt außerdem der Bildung dendritenartiger Auswüchse bei der Bleiabscheidung entgegen.
Der Borsäureüberschuß verhindert die Hydrolyse und erhöht damit die Stabilität der Elektrolyte.
Organische Elektrolytzusätze erhöhen die Streufähigkeit der Elektrolyte und verhindern die Bildung von Dendriten. Durch die organischen Verbindungen werden feinkristalline und glatte Schichten erzielt. Als organische Zusätze kommen Gelatine oder Leim in Kombination mit Oxybenzolderivaten und zyklischen Sulfonamiden zur Anwendung.

Arbeitsbedingungen

pH-Wert	1... 2
Temperatur	20...30 °C
Stromdichte	1... 4 A/dm^2
Stromausbeute	etwa 100%

Durch eine Elektrolyt- oder Katodenbewegung können Stromdichten bis zu 10 A/dm^2 angewendet werden. Für derartige Zwecke wird die Bleikonzentration am besten auf etwa 250 g/l erhöht.
Als Anodenmaterial ist Feinblei mit einem Bleigehalt von mindestens 99,98% geeignet. Im unbewegten Elektrolyt soll die anodische Stromdichte 2 A/dm^2 nicht übersteigen.

6.8. Edelmetalle

Die Edelmetall-Galvanotechnik umfaßt Verfahren zur Abscheidung von Silber, Gold, Platinmetallen sowie speziellen Silber- und Goldlegierungen.

Durch die steigenden Forderungen an die Qualität und Leistungsfähigkeit von Apparaten und Geräten nimmt der Einsatz von Edelmetallüberzügen in der Technik ständig zu. Hier kommen besonders folgende Industriezweige in Betracht:

- Elektrotechnik/Elektronik,
- Luft- und Raumfahrt,
- chemischer Apparatebau,
- Optik.

Von den zahlreichen Verfahren zur Edelmetallabscheidung wird nur ein relativ geringer Teil praktisch genutzt.
Die meisten Erfahrungen liegen über die Abscheidung von Silber und Gold vor.

Die Zusammensetzung der Elektrolyte dieser beiden Metalle unterscheidet sich von denen der Platinmetalle.
Von den Platinmetallen kommt dem Rhodium das größte Interesse zu, es folgen Palladium und Platin.
Ruthenium, Iridium und Osmium haben nur geringe praktische Bedeutung.
Aus technischen und ökonomischen Gründen werden in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet auch verschiedene Schichtkombinationen angewendet (z. B. Kupfer/Silber, Nickel/Gold, Silber/Rhodium, Gold/Silber/Rhodium, Gold/Palladium/Gold, Nickel/Palladium/Gold).

6.8.1. Silber

6.8.1.1. Eigenschaften

Silberschichten weisen hohe elektrische und gute Wärmeleitfähigkeit auf.
Das Metall ist beständig gegen verdünnte anorganische und organische Säuren sowie Alkalien; von oxydierenden Säuren wird Silber angegriffen.

Schwefelwasserstoff führt in Gegenwart von Sauerstoff zur Bildung von schwarzem Silbersulfid.

$$2\ Ag + H_2S + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow Ag_2S + H_2O$$

6.8.1.2. Anwendungsgebiete

Für das elektrolytische Abscheiden von Silber kommen hauptsächlich in Betracht:

- elektrische Kontaktbauteile,
- chemische Apparate,
- Metallspiegel und Reflektoren,
- Schmuckwaren und Tafelgeräte.

Für technische Zwecke werden in Abhängigkeit von der Beanspruchung Schichtdicken von 10 bis 25 µm aufgelegt. Die Dicke dekorativer Silberschichten beträgt 3 bis 5 µm.
In der Besteckwarenindustrie ist noch die Gewichtsversilberung üblich. Die eingeprägte Zahl garantiert die abgeschiedene Silbermenge in g auf je 1 Dutzend Löffel und Gabeln.
Silber wird in den meisten Fällen auf polierten Grundwerkstoffen aus Neusilber, Alpacca, Kupfer und Kupferlegierungen abgeschieden.
Eisen, Nickel, Zink oder Aluminium werden vor der Versilberung verkupfert und anschließend direkt versilbert.
Damit die Silberschichten auf den unedleren Grundmetallen bzw. Zwischenschichten gut haften, ist eine besondere Vorbehandlung erforderlich. Prak-

tisch sind dabei zwei Verfahren möglich, die eine unerwünschte Silberabscheidung durch Ionenaustausch (Zementation) verhindern:

- elektrolytisches Vorversilbern in einem Elektrolyt mit hohem Zyanidgehalt,
- chemisches Abscheiden einer dünnen Quecksilberschicht durch Ionenaustausch (Verquicken).

Die Anlaufbeständigkeit des Silbers gegenüber Schwefelwasserstoff und anderen schwefelhaltigen Verbindungen läßt sich z. B. durch folgende Maßnahmen erhöhen:

- elektrolytisches Rhodinieren (0,2 bis 0,5 µm),
- Chromatieren (Tauchen oder elektrolytisch),
- elektrolytisches Aufbringen von Oxiden (z. B. des Aluminiums oder Tellurs),
- organische Schutzschichten (Wachs oder farbloser Lack).

6.8.1.3. Elektrolyte

Die Elektrolyte zum Versilbern werden bis auf wenige Ausnahmen aus Silberzyanid oder Silbernitrat durch Umsetzen mit Alkalizyaniden hergestellt. Zyanidfreie Verfahren zur Silberabscheidung sind auf der Grundlage von Chlorid, Iodid, Nitrat oder Rhodanid aufgebaut.

■ Beispiel eines zyanidischen Silberelektrolyts

Zusammensetzung		
Natriumdizyanoargentat	$Na\,[Ag(CN)_2]$	40...55 g/l
Natriumzyanid	NaCN	25...40 g/l
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	35...60 g/l
Arbeitsbedingungen		
Temperatur		20...25 °C
Stromdichte		0,5... 3 A/dm^2
Spannung		0,5... 2 V
Stromausbeute		90 ...100%
Bewegung		Katodenbewegung

Ohne Katodenbewegung können nur Stromdichten bis 0,5 A/dm^2 angewendet werden.

■ Anoden

Als Anodenwerkstoff wird Feinsilber mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,9% Ag in Form von hartgewalzten Blechen eingesetzt.
Die anodische Stromdichte soll zum Vermeiden der Passivität 0,5 A/dm^2 nicht überschreiten.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Kalium- oder Natriumdizyanoargentat ist der Metallträger des Elektrolyts. Der Komplex entsteht durch Umsetzen von Silbernitrat $AgNO_3$ oder wasserunlöslichem Silberzyanid AgCN mit Alkalizyaniden, z. B. NaCN.

$$AgCN + NaCN \rightleftharpoons Na[Ag(CN)_2]$$

Durch einen Überschuß an freiem Alkalizyanid im Elektrolyt wird der Reaktionsverlauf nach der Seite der Komplexverbindung verschoben.
Das Dizyanoargentat dissoziiert in den Stufen

$$Na[Ag(CN)_2] \rightleftharpoons Na^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2\ CN^-$$

Silber wird aus der einwertigen Stufe abgeschieden.
Die Silberschichten aus dem zyanidischen Elektrolyt sind feinkörnig und hellmatt. Ihre Härte beträgt HV 400 bis 700 N/mm^2. Sie lassen sich gut polieren. Abhängig vom Anwendungsgebiet können Silberelektrolyte noch Glanzzusätze oder Härtebildner enthalten. Bei den Zusätzen handelt es sich um Selen-, Tellur-, Antimon- oder Arsenverbindungen bzw. schwefelorganische Verbindungen.
Je nach Art und Menge des Zusatzes lassen sich Härtesteigerungen bis zu HV = 1800 N/mm^2 erreichen. Dabei ist zu beachten, daß diese Verbindungen die elektrische Leitfähigkeit der abgeschiedenen Silberschichten beträchtlich verringern können.

Erkennen und Beseitigen von Fehlern beim Versilbern in zyanidischen Elektrolyten

Fehler	Ursache	Beseitigung
Silberschicht		
grau	katodische Stromdichte zu hoch	Stromdichte verringern
rauh, porig	Schwebstoffe im Elektrolyt;	Filtrieren;

Fehler	Ursache	Beseitigung
	Zyanidgehalt zu hoch;	$AgCN$ oder $AgNO_3$ zugeben;
	Karbonatgehalt zu hoch	Ausfrieren
streifig	Quickbeize verbraucht	Quickbeize neu ansetzen
Anoden		
schwarz (passiv)	Zyanidgehalt zu niedrig;	Alkalizyanid zugeben;
	anodische Stromdichte zu hoch	Anodenfläche vergrößern
blank	Zyanidgehalt zu hoch	$AgCN$ oder $AgNO_3$ zugeben

6.8.2. Gold

6.8.2.1. Eigenschaften

Gold zeichnet sich im Vergleich zum Silber durch absolute Anlaufbeständigkeit selbst gegenüber schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre aus.

Gold ist gegen konzentrierte Säuren und Laugen auch bei Siedehitze beständig. Das Metall wird in Lösungen mit freien Halogenen oder Alkalizyaniden in Gegenwart von Sauerstoff gelöst.
Charakteristisch für Gold ist die hohe Duktilität. Die Härte von Goldüberzügen beträgt HV 600 bis 800 N/mm^2. Durch Mitabscheiden geringer Mengen von Silber, Kupfer, Nickel, Kobalt oder Kadmium läßt sich die Härte der Schichten bis auf 4500 N/mm^2 steigern.
Goldlegierungen, die eine gute Anlaufbeständigkeit aufweisen sollen, müssen mindestens einen Goldgehalt von 75% ($\hat{=}$ 18 Karat) besitzen (100% Au $\hat{=}$ 24 Karat).

6.8.2.2. Anwendungsgebiete

Gold und Goldlegierungen für dekorative Zwecke werden auf Schmuckwaren, Uhrengehäusen und Brillengestellen abgeschieden. Als Grundwerkstoffe kommen Kupfer, Messing, Nickel, Neusilber, Alpacca oder Silber in Betracht, die vor dem Vergolden hochglanzpoliert werden. Schichtdicken für geringe Ansprüche betragen etwa 0,1 bis 0,5 µm.

Hauptanwendungsgebiet von Goldschichten für technische Zwecke ist die Elektrotechnik/Elektronik. Sie finden vor allem auf Kontaktbauelementen Verwendung. Abhängig vom Einsatzgebiet werden Goldschichten mit einer Dicke von 0,2 bis 5,0 µm vorwiegend auf Zwischenschichten (z. B. Ni 5 Pd 2) selektiv abgeschieden.

6.8.2.3. Elektrolyte

Gold wird meist aus zyanidischen Elektrolyten abgeschieden. Elektrolyte auf Chlorid-, Rhodanid- oder Phosphatbasis sind von geringer Bedeutung.

Die zyanidischen Elektrolyte lassen sich unterteilen in

- alkalische Elektrolyte mit niedrigem Zyanidgehalt, die bei hohen Temperaturen arbeiten,
- alkalische Elektrolyte mit hohem Zyanidgehalt, die bei Raumtemperatur betrieben werden,
- schwachsaure Elektrolyte mit pH-Wert > 3.

■ Beispiel eines zyanidischen Goldelektrolyts

Zusammensetzung		
Kaliumdizyanoaurat	$K[Au(CN)_2]$	7 ... 8 g/l
Kaliumzyanid	KCN	70 ... 80 g/l
Dikaliumhydrogenphosphat	K_2HPO_4	20 ...30 g/l
Arbeitsbedingungen		
Temperatur		60 ... 70 °C
Stromdichte		0,2 ... 0,5 A/ dm^2
Spannung		2 ... 3 V
Stromausbeute		90 ...100 %
Katodenbewegung wird empfohlen		

■ Anoden

Als Anoden werden unlösliche Chromnickelstahl- bzw. Platinbleche oder lösliche Feingoldbleche eingesetzt. Die Feingoldbleche oder -folien müssen einen Goldgehalt von mindestens 99,9% besitzen.
In Goldlegierungselektrolyten werden oft Anoden der einzelnen Legierungskomponenten (Einmetallanoden) gleichzeitig verwendet. Das Auflösen der Einmetallanoden wird zur Gewährleistung eines gleichbleibenden Metallgehalts im Elektrolyt und in der Schicht über getrennte Stromkreise oder durch Wechselschaltung gesteuert.

■ Wirkungsweise der Bestandteile

Aus Goldtrichlorid $AuCl_3$ oder Goldzyanid AuCN wird durch Umsetzen mit Kaliumzyanid KCN der Metallträger des Elektrolyts, das Kaliumdizyanoaurat $K[Au(CN)_2]$, hergestellt.

$$AuCN + KCN \rightleftharpoons K[Au(CN)_2]$$

Der Komplex ist stabiler als die analoge Silberverbindung. Gold neigt deshalb im zyanidischen Elektrolyt weniger als Silber zur Zementation. Wegen der günstigeren Arbeitsbedingungen und zum Vermeiden passivierender Deckschichten bei löslichen Anoden werden bevorzugt Kaliumsalze verwendet. Gold wird in zyanidischen Elektrolyten aus der einwertigen Form abgeschieden.
Die Farbe der Goldüberzüge kann durch geringe Zusätze von bestimmten Metallzyanidkomplexen beeinflußt werden; z. B. ergibt

$K[Cu(CN)_2]$	Rotgold
$K[Ag(CN)_2]$	Grüngold
$K[Ni(CN)_2]$	Gelbgold

6.8.3. Rhodium

Rhodium ist weißglänzend. Es besitzt eine große chemische Beständigkeit, hohe Abriebfestigkeit und gute Gleiteigenschaften. Rhodium wird von Schwefelsäure, Flußsäure oder Königswasser in kaltem Zustand nicht angegriffen. Elektrolytisch abgeschiedene Rhodiumschichten weisen hohe innere Spannungen auf, die zur Rißbildung führen können.
Durch das silberähnliche Aussehen finden Rhodiumschichten in der Schmuck- und Besteckwarenindustrie als Anlaufschutz von Silberwaren Verwendung.
In der Elektrotechnik werden vor allem die Härte (HV etwa 8000 N/mm^2) und Korrosionsbeständigkeit genutzt.
Die Dicke der Rhodiumschichten beträgt für dekorative Zwecke als Anlaufschutz etwa 0,2 bis 0,5 µm. Auf mechanisch beanspruchten Teilen werden Rhodiumüberzüge 2,5 bis 20 µm dick abgeschieden. Als Zwischenschicht oder Grundmetall eignen sich Nickel, Silber und Gold.
Rhodium wird hauptsächlich aus stark sauren Sulfatelektrolyten abgeschieden. In geringem Umfang kommen auch Phosphatelektrolyte oder Sulfat-/Phosphatelektrolyte zum Einsatz. Es werden unlösliche Anoden aus Platin verwendet.

6.8.4. Palladium

Elektrolytisch abgeschiedene Palladiumschichten gleichen im Aussehen etwa Chromnickelstahl. Sie besitzen eine geringere Härte und Korrosionsbeständigkeit als Rhodium und sind anfällig gegen organische Verbindungen. Durch Handschweiß färben sich die Überzüge braun. Palladiumschichten sind deshalb für dekorative Zwecke wenig geeignet. Aufgrund ihrer relativ hohen Härte (HV 4000 bis 6000 N/mm^2) und guten Gleiteigenschaften werden sie hauptsächlich in der Elektrotechnik für Kontaktbauelemente (Steckverbindungen) mit Schichtdicken bis 20 µm verwendet.
Palladiumschichten ermöglichen in vielen Fällen das Einsparen von Gold (z. B. Schichtkombination Pd/Au).

6.8.5. Platin

Platin ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Palladium sehr ähnlich. Es wird von konzentrierten Säuren nicht angegriffen und löst sich nur in Königswasser als Hexachloroplatinsäure H_2PtCl_6. Gegenüber Alkalihydroxiden ist Platin beständig.
Elektrolytisch abgeschiedene Platinschichten sind grau. Sie zeigen im allgemeinen keine Vorteile gegenüber Rhodiumschichten und werden nur in speziellen Fällen, z. B. zur Herstellung inerter Elektroden, eingesetzt. Als Grundmetall wird für diese Zwecke häufig Titan verwendet. Die Platinschichtdicken betragen durchschnittlich 2 bis 5 µm.
Die meisten Platinelektrolyte arbeiten auf der Basis von Hexachloroplatinsäure.

6.9. Legierungen

6.9.1. Eigenschaften und Anwendungsgebiete

Elektrolytisch abgeschiedene Legierungsschichten aus zwei oder mehreren Metallen besitzen für einen bestimmten Anwendungszweck oft günstigere Eigenschaften als Schichten aus einem der Legierungsmetalle. Dabei können z. B. höhere Anforderungen an den Korrosionsschutz, das dekorative Aussehen, das Verschleißverhalten, die Härte, Reibung, Lötfähigkeit, magnetische Permeabilität, Temperatur- und Anlaufbeständigkeit erfüllt werden.

Obwohl bereits zahlreiche Elektrolyte für die Legierungsabscheidung entwickelt wurden, ist die industrielle Anwendung der Verfahren verhältnismäßig gering. Das liegt vor allem daran, daß sich die Elektrolyte unter praktischen Betriebsbedingungen schwer überwachen lassen. Der Aufwand für die Kontrolle und Wartung ist zum Teil wesentlich höher als bei Einmetallelektrolyten.

Verschiedene Legierungen haben praktische Bedeutung erlangt. Sie lassen sich nach dem Einsatzgebiet wie folgt einordnen:

■ Korrosionsschutz für technische Zwecke

Zinn - Zink	(75...80% Sn / 20...25% Zn)
Zinn - Kadmium	(30...75% Sn / 25...70% Cd)
Kadmium - Zink	(80...90% Cd / 10...20% Zn)
Zink - Nickel	(85...90% Zn / 10...15% Ni)
Blei - Zinn	(90...95% Pb / 5...10% Sn)

■ Korrosionsschutz für dekorative Zwecke

Kupfer - Zink	(Messing)
Cu-Gehalt	Farbton der Schicht
5...30%	weiß (Weißmessing)
30...60%	weiß bis gelblich
60...70%	hellgelb
70...80%	goldgelb
> 80%	rötlich gelb

Kupfer - Zinn	
Cu-Gehalt	Farbton der Schicht
55...60%	weiß (Spekulum)
84%	rötlich gold (Bronze)

Kupfer - Zinn - Zink	(55% Cu / 30% Sn / 15% Zn)
Zinn - Nickel	(60...70% Sn / 30...40% Ni)
Nickel - Eisen	(80...90% Ni / 10...20% Fe)
Nickel - Kobalt	(80...95% Ni / 5...20% Co)

Goldlegierungen mit Kupfer, Nickel oder Silber enthalten mindestens 75% Au, wenn eine hohe Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit gefordert wird. Es werden auch Drei- und Vierstofflegierungen eingesetzt.

■ Schichten zur Verbesserung der Gleiteigenschaften und des Verschleißverhaltens

Blei - Zinn	(85...90% Pb / 10...15% Sn)
Blei - Zinn - Kupfer	(90% Pb / 8% Sn / 2% Cu)
Blei - Zinn - Antimon	(94% Pb / 5% Sb / 1% Sn)
Silber - Blei	(95...97% Ag / 3...5% Pb)
Kupfer - Zinn	(85...95% Cu / 5...15% Sn)

■ Schichten für hohe mechanische und thermische Beanspruchung

Es eignen sich besonders Chrom-, Wolfram- und Molybdänlegierungen mit den Metallen der Eisengruppen, wie z. B.

Chrom - Eisen	(80...90% Cr / 10...20% Fe)
Wolfram - Eisen	(30...60% W / 40...70% Fe)
Nickel - Chrom	(90...95% Ni / 5...10% Cr)

- Bindeschichten zur Erhöhung der Haftfestigkeit zwischen Stahl und Gummi (z. B. für Reifeneinlegedrähte)

Kupfer - Zink	(65...75% Cu / 25...35% Zn)
Kupfer - Zinn	(95...98% Cu / 2... 5% Sn)

- Schichten mit guter Lötfähigkeit

Blei - Zinn	(40...75% Pb / 25...60% Sn)

- Ätzschutz bei der Herstellung "gedruckter Schaltungen"

Blei - Zinn	(40...60% Pb / 40...60% Sn)

- Schichten zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften (Koerzitivkraft, Remanenz)

Kobalt - Nickel	(60...85% Co / 15...40% Ni)
Kobalt - Nickel - Phosphor	(72% Co / 25% Ni / 3% P)
Nickel - Eisen	(80% Ni / 20% Fe)

Einige Legierungsschichten, wie z. B. Kupfer - Zink, Kupfer - Zinn oder Blei - Zinn, lassen sich auch durch Thermodiffusion herstellen. Die Metalle werden dabei nacheinander aus Einmetallelektrolyten abgeschieden und anschließend auf thermischem Wege zur gewünschten Legierung diffundiert. Diese Verfahren haben für bestimmte Anwendungsgebiete den Vorteil, daß bei einfacher Elektrolytüberwachung hohe Stromdichten angewendet und damit kurze Expositionszeiten erzielt werden können. Die Legierungszusammensetzung wird über die Schichtdicken der einzelnen Metalle eingestellt. Praktische Anwendung findet das Verfahren z. B. beim Beschichten von Stahldrähten mit Messing in kontinuierlichen Durchzugsanlagen.

6.9.2. Elektrolyttypen

Die theoretischen Grundlagen zum Abscheiden von Legierungen sind im Abschnitt 2.5.4. beschrieben.
Einmetallelektrolyte, die zum Verbessern des Aussehens der Überzüge geringe Mengen eines anderen Metallsalzes enthalten, werden nicht als Legierungselektrolyt bezeichnet.
Zum Abscheiden einiger im Abschnitt 6.9.1. genannten Legierungen kommen folgende Elektrolyttypen in Betracht.

Legierung	Elektrolyttyp				
	sauer			alkalisch	
	Sulfat	Chlorid	Fluoroborat	Zyanid	Diphosphat
Sn - Zn				x	
Sn - Cd	x		x		
Cd - Zn	x			x	
Zn - Ni		x			
Pb - Sn			x		
Cu - Zn				x	
Cu - Sn			x	x	x
Cu - Sn - Zn				x	
Sn - Ni		x			
Ni - Fe	x	x			x
Ni - Co	x	x	x		x
Au - Legierung				x (bis schwachsauer)	

Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen und reproduzierbaren Legierungszusammensetzung müssen die für handelsübliche Elektrolyte vorgegebenen Analysensollwerte und Arbeitsbedingungen exakt eingehalten werden.

6.9.3. Anoden

Für die Legierungsabscheidung werden folgende Anodenarten verwendet:

- lösliche Anoden
  a) Legierungsanoden,
  b) Einmetallanoden;
- unlösliche Anoden.

Einphasige Legierungsanoden lösen sich im Gegensatz zu heterogenen Legierungsanoden besonders gleichmäßig auf.
Als Einmetallanoden kommen die gleichen Anodensorten zur Anwendung wie für die Elektrolyte zum Abscheiden eines Metalls. Sie werden entsprechend der Legierungszusammensetzung als Einzelanoden in den Elektrolyt eingehangen. Das Auflösen wird entweder über das Flächenverhältnis der einzelnen Anodenarten oder über getrennte Stromkreise gesteuert.
Unlösliche Anoden erfordern ein kontinuierliches Regenerieren der Metallgehalte im Elektrolyt.

Für einige Legierungselektrolyte werden auch lösliche und unlösliche Anoden gleichzeitig verwendet.
Die Auswahl der Anoden hängt von technischen und ökonomischen Gesichtspunkten ab. Die günstigste Anodenart für den jeweiligen Legierungselektrolyt ist in den verfahrenstechnischen Beschreibungen der Lieferbetriebe festgelegt.

6.9.4. Ausgewählte Legierungselektrolyte

6.9.4.1. Kupfer-Zink (Messing)

Die Abscheidung von Messing erfolgt vorwiegend aus zyanidischen Komplexlösungen. Für spezielle Zwecke werden zyanidfreie Elektrolyte auf Diphosphat-, Ethylendiamin-, Tartrat- oder Glyzerinbasis vorgeschlagen, die jedoch bisher noch keine praktische Bedeutung erlangt haben.

■ Beispiel eines zyanidischen Messingelektrolyts

Zusammensetzung		
Kupferzyanid	CuCN	28...35 g/l
Zinkzyanid	$Zn(CN)_2$	18...25 g/l
Natriumzyanid	NaCN	55...70 g/l
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	30...50 g/l
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	5... 8 g/l
Analysensollwerte		
Kupfer		20...25 g/l
Zink		10...14 g/l
freies Natriumzyanid		6...10 g/l
Arbeitsbedingungen		
pH-Wert		10...10,5
Temperatur		20...30 °C
Stromdichte		0,1...2,0 A/dm^2
Stromausbeute		75...85 %

Es werden Legierungen mit 70% Kupfer und 30% Zink abgeschieden. Als Anoden kommt die entsprechende Messinglegierung in Form von Platten, Knüppeln oder Kugeln zum Einsatz. Die anodische Stromdichte soll 1 A/dm^2 nicht übersteigen. Wichtig ist die Einhaltung des freien Natriumzyanidgehaltes und des pH-Wertes. Der pH-Wert wird durch Zusatz von Natrium-

hydroxid NaOH oder Ammoniumhydroxid NH_4OH erhöht und durch Natriumhydrogenkarbonat $NaHCO_3$ erniedrigt.
Der Gehalt an Natriumkarbonat Na_2CO_3 soll nicht über 90 g/l ansteigen. Er kann durch Ausfrieren (Ausfällen) bei Temperaturen von 0 bis +10 °C und Abfiltrieren verringert werden.

■ Einsatzgebiete

Der Messingelektrolyt eignet sich zur Beschichtung von Gestellteilen und Kleinteilen bis zu Schichtdicken von 6 µm. Die Schichten sind hellgelb und feinkristallin.
Glanzzusätze werden kaum noch angewendet. Für dekorative Zwecke genügen in den meisten Fällen Schichtdicken bis zu 3 µm, wobei der Glanzgrad des Überzugs vom Oberflächenzustand des Grundmetalls bzw. der Zwischenschicht beeinflußt wird. Als Zwischenschichten bei Stahlwerkstoffen kommen vorwiegend hochglänzende Nickelüberzüge zur Anwendung.
Die Neigung der Messingüberzüge zum Verfärben (dunkle Flecken, "Anlaufen") kann durch eine Chromatierung (s. Abschn. 7.4.6.) oder nach dem Trocknen der Teile durch eine farblose Lackierung verzögert bzw. verhindert werden.

Technische Bedeutung besitzen Messingüberzüge vor allem als Haftbeläge in der Reifendrahtindustrie (Stahldraht/Gummi) und bei der Kupferfolienherstellung für gedruckte Schaltungen (Kupfer/Harz). Die Messingabscheidung erfolgt dabei in kontinuierlichen Durchzugsanlagen mit Stromdichten von 15 bis 25 A/dm^2. Für diese Anwendungszwecke wird vor allem ein α-Messing mit 68 bis 73% Kupfer gefordert.

6.9.4.2. Nickel-Eisen

Zum Ansatz der Nickel-Eisen-Elektrolyte werden als Metallträger Nickelsulfat, Nickelchlorid und Eisen(II)-sulfat verwendet. Organische Komplexbildner "stabilisieren" die Eisen(II)- und Eisen(III)-konzentration im Elektrolyt. Die Metallabscheidung erfolgt aus der zweiwertigen Form.

■ Beispiel eines Nickel-Eisen-Elektrolyts für Gestellteile mit Luftbewegung

Zusammensetzung		
Nickelsulfat	$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$	150...200 g/l
Eisensulfat	$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	10... 15 g/l
Borsäure	H_3BO_3	40... 50 g/l
Natriumchlorid	NaCl	30... 35 g/l
Komplexbildner	z. B. Na-glukonat	20... 25 g/l
Glanzzusatz		nach Vorschrift

Als Komplexbildner (Stabilisatoren) werden Glukonate, Tartrate oder auch Gemische aus derartigen Verbindungen verwendet. Der Glanzzusatz enthält Saccharin sowie weitere organische Verbindungen, z. B. Naphthalinsulfonate, Naphthylaminsulfonsäuren, Butindiol und Tenside.

Analysensollwerte	
Nickel	30...40 g/l
Eisen (gesamt)	2... 3 g/l
Eisen(II)-Gehalt	≙ 60% Eisen (gesamt)
Saccharin	3... 5 g/l
Chlorid	20...24 g/l
Arbeitsbedingungen	
pH-Wert	3,0... 3,8
Temperatur	50...70 °C
Stromdichte	0,5... 8 A/dm^2
Stromausbeute	90 ...95%

Der Elektrolyt wird mit ölfreier Luft, die unmittelbar unter dem Galvanisiergut eingeleitet wird, bewegt (mindestens 25 l/h · dm^2 Elektrolytoberfläche). Die Luftbewegung bewirkt das Einhalten einer gleichmäßigen Legierungszusammensetzung. Ebenso wichtig ist eine periodische oder kontinuierliche Filtration des Elektrolyts über gekörnte Aktivkohle (etwa 25 g/100 l), die nach 40 Betriebsstunden gewechselt werden muß. Damit werden Reaktionsprodukte der Glanzbildner entfernt.

Als Anoden kommen Nickelanoden (am günstigsten schwefeldepolisierte) und Reineisenanoden (Weicheisenblech) zur Anwendung. Das Oberflächenverhältnis Eisen- zu Nickelanoden kann 1:8 bis 1:10 betragen. Der Anodenstromdichtebereich liegt zwischen 1,5 bis 2,5 A/dm^2.

Die Eisenanoden müssen nach Arbeitsschluß aus dem Elektrolyt entfernt werden.

Elektrolyte ohne Luftbewegung enthalten eine höhere Konzentration an Nickel (50 bis 55 g/l), Eisen (3 bis 5 g/l) und Chlorid (30 bis 35 g/l). Sie werden für Gestellteile mit Katodenbewegung und zur Beschichtung von Kleinteilen in Trommeln eingesetzt.

Das Oberflächenverhältnis Eisen- zu Nickelanoden soll hierbei 1 : 4 bis 1 : 6 betragen.

Alle anderen Bedingungen entsprechen dem Elektrolyt mit Luftbewegung.

■ Einsatzgebiete

Der Nickel-Eisen-Elektrolyt ist besonders zur Abscheidung von Legierungsschichten mit 15 bis 30% Eisen auf Gestell- und Kleinteilen aus Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen für den dekorativen Korrosionsschutz geeignet.
Die Schichten sind hochglänzend, duktil und eingeebnet. Sie lassen sich sehr gut verchromen und ergeben in Verbindung mit Chrom einen guten Korrosionsschutz (s. Abschn. 6.2.3.1. Verfahren für dekorativen Korrosionsschutz).

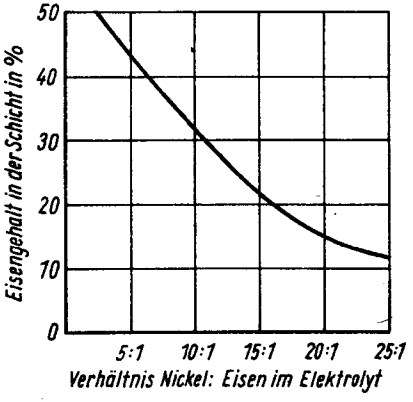


Bild 6.15
Abhängigkeit des Eisengehaltes in der Legierungsschicht vom Verhältnis Ni : Fe (gesamt) im luftbewegten Elektrolyten

Durch Veränderung des Verhältnisses der Nickel- und Eisenkonzentration im Elektrolyt können Legierungsschichten zwischen 10 und 50% Eisen abgeschieden werden.
Nickel-Eisen-Legierungen mit 15 bis 30% Eisen werden erreicht, wenn das Verhältnis Nickel : Eisen im Elektrolyt 18 : 1 bis 12 : 1 beträgt.

6.9.4.3. Zinn-Blei

Zinn-Blei-Legierungsschichten werden am günstigsten aus Elektrolyten auf Fluoroboratbasis abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt aus der zweiwertigen Form.

■ Beispiel eines Zinn-Blei-Elektrolyts

Zusammensetzung		
Zinnfluoroborat	$Sn(BF_4)_2$	50... 60 g/l
Bleifluoroborat	$Pb(BF_4)_2$	20... 25 g/l

freie Fluoroborsäure	HBF_4	50...100 g/l
Borsäure	H_3BO_3	20... 25 g/l
Formaldehyd (30%ig)	HCHO	40... 50 ml/l
Glanz- bzw. Glättungszusatz		nach Vorschrift

Als Glanz- oder Glättungszusätze kommen z. B. Gelatine (1 bis 6 g/l), Peptone (2 bis 5 g/l), aromatische Sulfonsäuren, Resorzin, Hydrochinon, Brenzkatechin sowie zyklische Verbindungen mit Azeton zur Anwendung. Für bestimmte Einsatzzwecke in der Mikroelektronik werden peptidfreie Zusätze gefordert.

Analysensollwerte	
Zinn	8... 10 g/l
Blei	8... 10 g/l
freie Fluoroborsäure	50...100 g/l

Arbeitsbedingungen	
Temperatur	20... 40 °C
Stromdichte	1...10 A/dm^2
Stromausbeute	80... 95 %

Die Anwendung hoher Katodenstromdichten erfordert eine Elektrolyt- oder Katodenbewegung.
Als Anoden werden Legierungsanoden mit 60% Zinn und 40% Blei verwendet. Das Verhältnis der Anoden- zur Katodenoberfläche soll 2 : 1 betragen.

■ Einsatzgebiete

Der Elektrolyt eignet sich zur Abscheidung glatter bis hochglänzender Legierungsschichten mit 60% Zinn und 40% Blei auf Gestell- und Kleinteilen aus Stahl, Kupfer und Kupferlegierungen. Die Überzüge besitzen eine hohe Korrosionsbeständigkeit, ausgezeichnete Lötfähigkeit und gutes Aufschmelzverhalten.
Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften wird dieser Elektrolyt bevorzugt in der Elektrotechnik/Elektronik zur Beschichtung von Leiterplatten, Bauelementen und Anschlußdrähten eingesetzt. Die Legierungsschichten ermöglichen Lötzeiten kleiner 0,5 s. Sie behalten ihr Lötvermögen auch nach längeren Lagerzeiten (>1 Jahr).
Die ausgezeichnete Streufähigkeit dieser Elektrolyte kommt vor allem bei der Durchkontaktierung von "Gedruckten Schaltungen" zu Geltung.

6.10. Chemische Metallabscheidung

6.10.1. Verfahrenstechnische Grundlagen

Die chemischen Verfahren unterscheiden sich von den elektrolytischen im Prinzip dadurch, daß zur Metallabscheidung keine äußere Spannungsquelle benötigt wird.
Sie lassen sich nach dem Vorgang, der die zur Reduktion der Metall-Ionen erforderlichen Elektronen liefert, in zwei Gruppen einteilen:

- Verfahren mit Reduktionsmittel (Reduktionsverfahren),
- Ionenaustauschverfahren.

Bei dem Reduktionsverfahren liefert ein Reduktionsmittel R die zur Reduktion der Metall-Ionen Me^{n+} notwendigen Elektronen ne^-, wobei es selbst oxydiert wird.

Oxydation: $R^{z+} \longrightarrow R^{(z+n)} + ne^-$

Reduktion: $Me^{n+} + ne^- \longrightarrow Me$

Bei den Ionenaustauschverfahren liefert das elektronegativere Grundmetall Me_1 die Elektronen ne^- zur Entladung der Metall-Ionen Me_2^{n+}

Oxydation: $Me_1 \longrightarrow Me_1^{n+} + ne^-$

Reduktion: $Me_2^{n+} + ne^- \longrightarrow Me_2$

Dabei geht das Grundmetall oder das Kontaktmetall (Kontaktverfahren) in Lösung.
In anwendungstechnischer Hinsicht unterscheiden sich die beiden Verfahren durch folgende Merkmale:
Mit Hilfe der Ionenaustauschverfahren lassen sich nur relativ dünne Metallschichten auf Metallen herstellen. Der Ladungsaustausch kommt zum Stillstand, sobald das zu beschichtende Metall oder das Kontaktmetall vollständig und dicht bedeckt ist. Es werden dabei Schichtdicken bis etwa 1 µm in Sonderfällen bis 5 µm (z. B. Zinnschichten auf Aluminium) erzielt.
Mit bestimmten Reduktionsverfahren können dagegen beliebig dicke Schichten auf Metalle oder auch auf Nichtleiter abgeschieden werden. Für selektives Beschichten von Nichtleitern werden laserstimulierte Verfahren entwickelt.

6.10.2. Reduktionsverfahren

Das Abscheiden nach dem Reduktionsverfahren erfolgt aus wäßrigen Metallsalzlösungen in Gegenwart eines Reduktionsmittels.
Die Reduktionsverfahren lassen sich nach dem Reaktionsablauf untergliedern in

- katalytisch oder autokatalytisch,
- nicht katalytisch (unkontrollierbar).

Bei den Verfahren mit unkontrollierbarem Reaktionsablauf wird das Metall in der gesamten Lösung und auf allen darin befindlichen Gegenständen fast quantitativ ausgefällt. Die Reaktion läuft relativ schnell ab und läßt sich schwer steuern.
Anwendung findet das Verfahren z. B. bei dem Abscheiden von Silber aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung mit Formaldehyd als Reduktionsmittel. Mit diesem Verfahren werden vorwiegend dünne Leitschichten bis etwa 1 µm Dicke auf Plaste oder anderen nichtleitenden Werkstoffen, die anschließend noch elektrolytisch beschichtet werden sollen, aufgebracht.

Zum selektiven Beschichten und Vermeiden von Edelmetallverlusten wird im praktischen Betrieb die Spritztechnik angewendet. Dabei werden Metallsalz und Reduktionsmittel als Lösung getrennt einer Spritzpistole zugeführt und auf den zu metallisierenden Werkstoff aufgesprüht. Auf diesem Wege werden z. B. die aus nichtleitendem Material bestehenden Originale von Schallplatten vor der elektrolytischen Abformung in Kupfer oder Nickel spritzversilbert.
Die größte Bedeutung auf dem Gebiet der chemischen Metallabscheidung haben die Reduktionsverfahren erlangt, die ein selektives Abscheiden auf katalytisch wirksamen Oberflächen gestatten. Sie ermöglichen die gezielte Herstellung dicker Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung und den Arbeitsbedingungen. Diese Reduktionsverfahren sind mit den elektrolytischen Verfahren vergleichbar. Sie werden mit Vorteil für bestimmte Anwendungsgebiete eingesetzt und in der Literatur als die eigentlichen Verfahren der "stromlosen" oder "chemisch reduktiven Metallabscheidung" bezeichnet.
Der Vorteil dieser Reduktionsverfahren besteht gegenüber der elektrolytischen Metallabscheidung darin, daß an allen Stellen eines Gegenstandes, der von der Lösung umspült wird, eine gleichmäßig dicke Metallschicht abgeschieden wird. Diese Art der Metallabscheidung kennt das Problem der Streufähigkeit nicht, wenn ein genügender Lösungsaustausch gewährleistet ist. Bei der Herstellung dicker Schichten empfiehlt sich ein leichtes Bewegen der Werkstücke. Der Vorteil des gleichmäßigen Metallauftrags kommt besonders bei kompliziert geformten Gegenständen, Vertiefungen sowie eng tolerierten Paßflächen zur Geltung.
Nachteilig gegenüber den elektrolytischen Verfahren sind die höheren Kosten, die vor allem durch die kontinuierliche Ergänzung von Chemikalien mit einem hohen Reinheitsgrad entstehen (automatische Regenerierung).

Zur chemisch reduktiven Metallabscheidung wurde eine Anzahl von Verfahren für verschiedene Metalle entwickelt. Eine technische Bedeutung haben jedoch bisher nur die Reduktionsverfahren für Nickel und Kupfer sowie für einige Edelmetalle wie Gold und Silber erlangt.

6.10.2.1. Nickel

Zum chemisch reduktiven Abscheiden von Nickel kommen saure oder alkalische Lösungen zum Einsatz. Sie enthalten

- Metallsalz,
- Komplexbildner,
- Reduktionsmittel.
- Stabilisator.

Als Metallsalz wird in den meisten Fällen Nickelsulfat oder Nickelchlorid verwendet.
Der Nickelgehalt in den Lösungen soll etwa 5 bis 10 g/l betragen.
Die Komplexbildner haben verschiedene Funktionen zu erfüllen:

- Verringern der freien Metall-Ionenkonzentration,
- Binden der Reaktions- und Zersetzungsprodukte,
- Einhalten des pH-Werts (Pufferung).

Sie beeinflussen damit die Abscheidungsgeschwindigkeit, Schichteigenschaften und Beständigkeit der Lösung.
Als Komplexbildner oder Beschleuniger kommen vorwiegend organische Säuren, wie Milchsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure oder deren Natriumsalze, in Betracht.
Das am meisten eingesetzte Reduktionsmittel ist das Natriumhypophosphit. Es wird in Konzentrationen von 10 bis 20 g/l verwendet.
Zusätze von Bleisulfid oder von verschiedenen organischen Schwefelverbindungen verhindern die schnelle Zersetzung der Metallsalzlösungen. Da diese Stabilisatoren die Abscheidungsgeschwindigkeit bei hohen Konzentrationen verringern, werden sie nur in sehr geringen Mengen zugegeben.
Zum Abscheiden glänzender Nickelschichten eignen sich auch verschiedene organische Glanzzusätze, die bei den elektrolytischen Verfahren eingesetzt werden.

■ Beispiel einer sauren Vernicklungslösung

Zusammensetzung		
Nickelsulfat	$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$	20...30 g/l
Natriumglykolat		30...40 g/l
Natriumhypophosphit	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10...20 g/l
Arbeitsbedingungen		
pH-Wert (Einstellen mit NaOH-Lösung)		4... 5
Temperatur		90...95 °C
Abscheidungsgeschwindigkeit		15...20 µm/h

Zum Vernickeln von Thermoplasten und anderen temperaturempfindlichen Werkstoffen wurden Lösungen entwickelt, die bei Temperaturen von 50 bis 70 °C oder bei 20 bis 30 °C arbeiten.

Reaktionsablauf

Teilschritte der Hauptreaktion:

Oxydation: $H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^-$

Reduktion: $Ni^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Ni$

$H_2PO_2^- + H_2O + Ni^{2+} \longrightarrow H_2PO_3^- + 2\,H^+ + Ni$

Teilschritte der Nebenreaktion:

Oxydation: $H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^-$

Reduktion: $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$

$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + H_2$

Aus den Teilschritten der Hauptreaktion ist ersichtlich, daß der pH-Wert während der Nickelabscheidung abnimmt. Die Korrektur des pH-Werts erfolgt mit einer reinen Natriumhydroxidlösung.
In der aufgezeigten Nebenreaktion werden außerdem Elektronen zur Reduktion der Wasserstoff-Ionen zu Wasserstoff verbraucht. In weiteren Nebenreaktionen kommt es zum Einbau von Phosphor unter Bildung einer Nickel-Phosphorlegierung. Der Gehalt an Phosphor im Überzug ist vor allem vom pH-Wert, der Temperatur und der Natriumhypophosphit-Konzentration der Lösung abhängig. Der Phosphorgehalt der Schichten, die aus sauren Lösungen abgeschieden werden, beträgt etwa 5 bis 10%. Innerhalb dieses Bereiches ist der Phosphorgehalt um so höher, je niedriger der pH-Wert und die Temperatur sind und je größer der Hypophosphitgehalt ist.
In alkalischen Lösungen kann Nickel auch mit Hydrazin oder Alkylaminboranen reduziert werden. Als gebräuchliches Reduktionsmittel wird Dimethylaminboran $(CH_3)_2\,NHBH_3$ verwendet. Hierbei entstehen durch die Nebenreaktionen Nickel-Bor-Legierungen.
In Abhängigkeit vom Reduktionsmittel reichern sich die Lösungen allmählich mit Phosphit oder Borax bzw. Borsäure an.
Die chemisch reduktive Abscheidung von Nickel muß katalytisch eingeleitet bzw. begünstigt werden. Katalytisch wirksame Metalle sind z. B. Nickel selbst, Kobalt, Rhodium oder Palladium.
Die Möglichkeit der Vernicklung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Titan wird dadurch erklärt, daß die Reaktion durch einen Ionenaustausch eingeleitet wird. Der dabei entstehende aktive Nickelüberzug katalysiert die

weitere Nickelabscheidung. Die chemisch reduktive Vernicklung wird deshalb auch als autokatalytisches Verfahren bezeichnet.
Sollen Gegenstände aus Kupfer, Kupferlegierungen oder Silber chemisch vernickelt werden, so müssen die Metalle zur Einleitung der Reaktion in der Lösung mit einem unedleren Metall, z. B. Eisen oder Aluminium, berührt werden.
Verschiedene Metalle wie Kadmium, Zink, Zinn und Blei lassen sich selbst über den Weg des Ionenaustausches nicht katalysieren. Sie können deshalb auf direktem Wege nicht chemisch reduktiv vernickelt werden.
Auf Plaste oder anderen nichtleitenden Werkstoffoberflächen werden durch Reduktionsverfahren Metallkeime aufgebracht, die die chemisch reduktive Vernicklung katalytisch einleiten. Das Bekeimen (Aktivieren) erfolgt in den meisten Fällen mit Edelmetallen, da sie keine störenden Deckschichten bilden. Außerdem lassen sich Edelmetall-Ionen leicht reduzieren.
Zur Einleitung der chemisch reduktiven Vernicklung werden Oberflächen von Nichtleitern vorwiegend mit Palladium beschichtet (s. Abschn. 6.11.2.2.).

■ Einsatzgebiete

Die Reduktionsverfahren für Nickel werden überall dort eingesetzt, wo eine elektrolytische Vernicklung ungeeignet bzw. zu aufwendig ist.
Im Maschinen- und Apparatebau erfolgt das Abscheiden dicker Nickelschichten auf kompliziert geformten Werkstücken als Verschleißschutz und zum Erhöhen der Korrosionsbeständigkeit.
Abgenutzte Maschinenteile aus Stahl können aufgearbeitet werden. Ein besonderer Vorteil der Nickelschichten aus Hypophosphitlösungen besteht darin, daß sie sich durch ein Erwärmen auf etwa 400 °C zusätzlich härten lassen. In der Nickel-Phosphor-Legierung bildet sich dabei die Ni_3P-Phase aus. Die Ausgangshärte von etwa HV = 5000 N/mm^2 kann dadurch um mindestens 2000 N/mm^2 gesteigert werden.
Weitere Anwendung findet die chemisch reduktive Vernicklung zum Beschichten von Bauteilen mit geringen Toleranzen z. B. für Maschinen der Bürotechnik und Datenverarbeitung. Sehr kleine Teile lassen sich auf einfachem Wege mit gleichmäßigen Nickelschichten versehen.
Ein großes Anwendungsgebiet hat das Reduktionsverfahren beim Herstellen von elektrisch leitenden Nickelschichten auf ABS-Polymeren gefunden. Als Grundlage für ein nachfolgendes elektrolytisches Beschichten genügt in den meisten Fällen ein Nickelüberzug < 1 µm Dicke.

6.10.2.2. Kupfer

Die chemisch reduktive Abscheidung von Kupfer erfolgt hauptsächlich aus alkalischen Lösungen. Sie enthalten die gleichen funktionellen Bestandteile wie die Vernicklungslösungen (s. Abschn. 6.10.2.1.).

Als Metallsalz findet Kupfersulfat Verwendung. Es wird in alkalischer Lösung mit Komplexbildnern umgesetzt. Komplexbildner sind z. B. Tartrate, Glukonate, Laktate, Zitrate.
Als Reduktionsmittel wird vorwiegend Formaldehyd eingesetzt.
Stabilisatoren können aus verschiedenen Verbindungen bestehen. Es sind z. B. Dextrin, Gelatine, Zyanide sowie verschiedene Schwefel- oder Selenverbindungen geeignet.

■ Beispiel einer Verkupferungslösung

Zusammensetzung		
Kupfersulfat	$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	5...10 g/l
Natriumhydroxid	NaOH	4... 5 g/l
Kalium-Natriumtartrat (Rochellesalz)	$KNaC_4H_4O_4 \cdot 4\ H_2O$	5...10 g/l
Formaldehyd	HCHO	5...10 g/l
Stabilisator		

Arbeitsbedingungen		
pH-Wert		12...13
Temperatur		20...30 °C
Abscheidungsgeschwindigkeit	etwa	1... 2 µm/h

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung und der Temperatur können Abscheidungsgeschwindigkeiten bis zu 8 µm/h erreicht werden.

Reaktionsablauf

Teilschritte der Hauptreaktion

Oxydation: $HCHO + 3\ OH^- \longrightarrow HCOO^- + 2\ H_2O + 2\ e^-$

Reduktion: $Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu$

$$HCHO + 3\ OH^- + Cu^{2+} \longrightarrow HCOO^- + 2\ H_2O + Cu$$

Nebenreaktionen:

- Disproportionierung von Formaldehyd in Gegenwart von NaOH zum Natriumsalz der Ameisensäure (Natriumformiat) und Methylalkohol. Diese Umsetzung von Aldehyden in alkalischer Lösung ist als Cannizzaro-Reaktion bekannt.
  $2\ HCHO + NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$

- Zerfall des Natriumformiats durch die katalytische Wirkung von Edelmetallen (z. B. Pd-Keime).

$$HCOONa + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2$$

Durch die Reaktionen reichern sich in der Lösung Natriumformiat und Natriumkarbonat an. Zum Einhalten des pH-Werts ist ständig Natriumhydroxid zuzusetzen.

■ Einsatzgebiete

Die chemisch reduktive Verkupferung wird zum Herstellen von elektrisch leitenden Schichten auf Plasten, vorzugsweise ABS-Polymeren eingesetzt. Zur Einleitung der Reaktion müssen die Plastoberflächen wie bei den Nikkel-Reduktionsverfahren vorher mit Edelmetallkeimen (Silber oder Palladium) belegt werden. Für das nachfolgende elektrolytische Abscheiden genügen Kupferleitschichten mit einer Dicke von 0,2 bis 0,5 μm.
Ein weiteres Anwendungsgebiet findet das Kupfer-Reduktionsverfahren bei der Herstellung von "gedruckten Schaltungen". Dabei werden Schichtdicken bis etwa 30 µm abgeschieden.

6.10.3. Ionenaustauschverfahren

Die Ionenaustauschverfahren werden gegenüber den Verfahren mit Reduktionsmitteln nur wenig angewendet. Die Ursache dafür liegt in der geringen Dicke und z. T. niedrigen Qualität der Schichten (s. Abschn. 6.10.1.).

Das Beschichten erfolgt entweder aus einfachen oder komplexen Metallsalzlösungen.
Die Abscheidung wird bei Raumtemperatur bzw. in heißen Lösungen mit oder ohne Kontaktmetall durchgeführt.
Die heißarbeitenden Verfahren werden auch als "Sudverfahren" bezeichnet. Kommt zur Einleitung oder Beschleunigung des Abscheidungsprozesses ein Kontaktmetall in Anwendung, so kann das Beschichten auch unter "Kontaktverfahren" eingeordnet werden.
Von den Ionenaustauschverfahren besitzen die Verzinnungsverfahren die größte Bedeutung. Weitere praktische Anwendung findet die Abscheidung von Kupfer, Zink, Silber, Gold und Quecksilber.

■ Anwendungsbeispiele

Schicht	Grundmetall	Kontakt	Lösung
Sn	Cu und Cu-Legierungen	(Al)	alkalisch
	Al	-	alkalisch

Schicht	Grundmetall	Kontakt	Lösung
Cu	Fe	-	schwefelsauer
	Al	Fe	schwefelsauer
Zn	Al; Mg; Ti	-	alkalisch
Ag	Cu und Cu-Legierungen	(Al)	alkalisch-zyanidisch
Au	Cu und Cu-legierungen Ag; Ni; Edelstahl	-	alkalisch-zyanidisch
Hg	Cu und Cu-Legierungen	-	alkalisch-zyanidisch
	Alpacca; Messing	-	salpetersauer
	Tombak		

■ Einsatzgebiete

- Verzinnen von Aluminiumkolben für Kraftfahrzeugmotoren,
- Verzinnen von Kupfer und Messing als Anlaufschutz,
- Verkupfern von Stahldrähten (z. B. Schweißelektroden),
- Verzinken von Aluminiumgegenständen als Bindeschicht für eine nachfolgende haftfeste elektrolytische Beschichtung,
- Versilbern von billigem Schmuck aus Kupfer oder Messing,
- Vergolden von Schreibfedern, Schmuck sowie Kleinteilen aus der Uhren- und Elektroindustrie,
- Verquicken (Quecksilberbeschichten) von Alpacca und Kupferlegierungen zum Erhöhen der Haftfestigkeit von Silberschichten.

6.11. Metallisieren von Plasten

6.11.1. Verfahrenstechnische Grundlagen

Das Metallisieren von Plasten und anderen Nichtleitern wird in den meisten Anwendungsfällen in zwei Stufen durchgeführt:

- Aufbringen einer dünnen Metallschicht, die den elektrischen Strom gut leitet (Leitschicht),
- Verstärken der Leitschicht durch die elektrolytische Metallabscheidung.

Das Aufbringen der Leitschicht, die im Durchschnitt nur eine Dicke von 0,2 bis 0,5 µm besitzt, kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Bekannte Verfahren sind:

- Bedampfen im Hochvakuum (z. B. Kupfer, Silber, Gold, Aluminium),
- Gasplattieren (z. B. Nickel aus Nickeltetracarbonyl in der Gasphase),
- chemische Metallabscheidung aus Lösungen mit Reduktionsmitteln (Reduktionsverfahren für Silber, Kupfer, Nickel),

- Auftragen oder Anreiben von Graphit oder Metallpulver (z. B. Kupferschliff oder feinsuspendiertes Silber in Form eines Lackes). Diese mechanischen Verfahren werden jedoch hauptsächlich für andere Nichtleiter wie Keramik, Porzellan, Gips oder Wachs verwendet.

In Verbindung mit der Entwicklung und dem industriellen Einsatz von ABS-Polymeren haben die chemisch reduktiven Verfahren die größte Bedeutung zum Herstellen von Leitschichten erlangt (s. Abschn. 6.10.2.).

6.11.2. ABS-Polymerisate

6.11.2.1. Zusammensetzung und Eigenschaften

Der Nachteil der vor der ABS-Polymerisatentwicklung bekannten "Kunststoffe" (z. B. Polyvinylchlorid PVC, Polystyrol) besteht darin, daß zwischen dem Plastwerkstoff und dem metallischen Überzug keine feste Bindung erreicht wird. Bei Schichtdicken über etwa 10 µm überwiegen die Kohäsionskräfte des Metallfilms gegenüber den Adsorptionskräften. Bei jeder thermischen oder mechanischen Beanspruchung kommt es zu starken Scherkräften an der Grenzfläche Plast/Metall. Wird dabei der Metallüberzug an einer Stelle beschädigt (z. B. durch Aufreißen oder Blasenbildung), so läßt er sich mühelos vom gesamten Plastwerkstück abziehen. Die erreichbaren Abzugsfestigkeiten bei den konventionellen Plasten liegen unter 0,2 N/mm. Auch ein mechanisches Aufrauhen der Plastoberfläche durch Strahlen mit Quarzmehl oder Stahlkies führt zu keiner wesentlichen Verbesserung der Haftfestigkeit der Metallschicht. Erst durch die ABS-Polymerisate wurde die Plastmetallisierung großtechnisch eingeführt.
ABS-Polymerisate sind Thermoplaste, die aus Acrylnitril, Butadien und Styrol aufgebaut sind. Sie bestehen aus zwei Phasen und werden als Misch- oder Propfpolymerisate hergestellt. Die harte Phase (Harzphase) ist ein Acrylnitril-Styrol-Copolymerisat. In diese wird die zweite Phase in Form eines kautschukelastischen Copolymerisates von Butadien-Acrylnitril in feiner und gleichmäßiger Verteilung eingelagert. Die große Bedeutung dieses Polymerisates besteht darin, daß die feinverteilten Kautschukeinlagerungen durch Beizen in einer Chrom-Schwefelsäure oxydiert und aus der Harzphase herausgelöst werden können. Dadurch entstehen gleichmäßige, submikroskopische Vertiefungen in dem Plastwerkstoff (bis etwa 1 µm), ohne daß dabei die Glätte der Oberfläche beeinträchtigt wird. Diese winzigen rasterartigen Vertiefungen bieten die Grundlage für eine mechanische Verankerung der Metallschicht und gewährleisten dadurch eine gute Haftfestigkeit.
Die Abzugsfestigkeiten können in Abhängigkeit vom Polymerisat und der metallischen Beschichtung um das 10- bis 20fache gegenüber verschiedener anderer Plastwerkstoffe gesteigert werden. Zur Gewährleistung einer op-

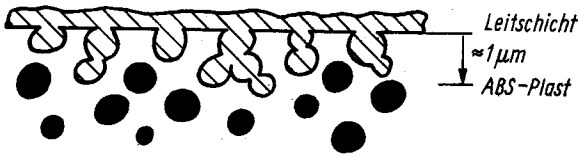


Bild 6.16. Schema der Verankerung metallische Leitschicht mit gebeizter ABS-Plastoberfläche

timalen Haftfestigkeit bei konstanten Verarbeitungs- und Beschichtungsbedingungen wurden spezielle ABS-Plasttypen entwickelt. Diese Polymere werden neben ihrem Handelsnamen als "metallisierbare" oder "galvanisierfähige" ABS-Typen besonders gekennzeichnet.
Die ABS-Polymerisate weisen gegenüber anderen Thermoplasten weitere Vorteile auf, die sich z. B. in der Härte, Zähigkeit, Formtreue und Bearbeitungssicherheit auswirken.
Für andere Plastwerkstoffe außer ABS-Polymerisate wurden inzwischen ätzfähige Haftvermittler (Kleber) sowie spezielle Beizen und Ätzverfahren entwickelt, die ebenfalls eine gute Verankerung der Metallschicht ermöglichen. Im Verhältnis zur Anwendungsbreite der ABS-Polymerisate ist der Einsatz anderer Plaste zum Metallisieren jedoch noch gering und vorwiegend auf technische Zwecke beschränkt (z. B. Herstellen gedruckter Schaltungen nach der Additivtechnik).

6.11.2.2. Vorbehandlung

Die Vorbehandlung der ABS-Werkstücke umfaßt folgende Arbeitsstufen (Technologie s. Abschn. 8.17):

- Beizen

Tauchen in eine Chromschwefelsäurelösung. Dabei wird von der Oberfläche ausgehend die feinverteilte kautschukelastische Komponente (Elastomerkomponente) bevorzugt oxydiert und herausgelöst. Es entstehen porenähnliche Vertiefungen von 0,5 bis 1,0 µm.

- Spülen, ökonomisch in entionisiertem Wasser
- Spülen in fließendem, kaltem Wasser (Kaskade)
- Entgiften (z. T. bei zweistufigem Aktivierungsprozeß)

Tauchen in eine saure Lösung von Natriumhydrogensulfit, Wasserstoffperoxid, Hydrazin oder Eisen(II)-Verbindungen. Dieser Vorgang dient zur Reduktion der Chrom(VI)-Verbindungen, die durch Verschleppung in die nachfolgenden Verfahrensstufen zu Störungen führen können.

- Spülen in fließendem, kaltem Wasser (Kaskade)

- Aktivieren

Tauchen in Metallsalzlösungen zum Aufbringen von Edelmetallkeimen. Diese Edelmetallkeime sind zum Herstellen der Leitschicht auf der Plastoberfläche erforderlich. Sie leiten die chemisch reduktiven Metallabscheidungen ein (s. Abschnitt 6.10.2.).

Das Aktivieren erfolgt in zwei Stufen:

- Tauchen in eine Lösung, die ein Reduktionsmittel für die Edelmetallsalzlösungen enthält (z. B. Zinn(II)-chlorid, Natriumhypophosphit oder Hydrazinderivate);
- Tauchen in die Edelmetallsalzlösung. Unter Berücksichtigung der nachfolgenden chemischen Metallabscheidung werden bevorzugt Lösungen von Silbernitrat für die Kupferleitschicht bzw. Palladium(II)-chlorid für die Nickelleitschicht verwendet.

Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

$$Sn^{2+} + 2\ Ag^{+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2\ Ag$$

$$Sn^{2+} + Pd^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + Pd$$

Die gebildeten Edelmetallkeime dringen in die feinen Poren der gebeizten Plastoberfläche ein und sitzen dort so fest, daß sie selbst durch intensives Spülen nicht entfernt werden können.
Die Aktivierungsstufen lassen sich auch in umgekehrter Reihenfolge durchführen, d. h. zunächst die Adsorption der Edelmetallverbindung und anschließend die Reduktion der Edelmetall-Ionen.

- Spülen

Zwischen den Aktivierungsstufen und vor der chemisch reduktiven Metallabscheidung (Leitschicht) wird zum Spülen entionisiertes Wasser empfohlen.

Zunehmende Bedeutung erlangt die Durchführung des Aktivierungsprozesses in einer Lösung, die wesentlich niedrigere Konzentrationen an Zinn(II)-chlorid und Palladiumchlorid erfordert (s. Abschn. 6.11.2.3.).
Die einstufige Aktivierung umfaßt folgende Behandlungsschritte:

- Tauchen in verdünnte Salzsäure HCL (30%),
- Aktivieren (ohne Zwischenspülen),
- Spülen, ökonomisch in entionisiertem Wasser,
- Spülen, zweistufig in fließendem Wasser,
- Tauchen in Tetrafluoroborsäure-Lösung HBF_4 (5%), um die nichtkatalytisch wirkenden Metallkeime bzw. Metallionen von der Plastoberfläche zu entfernen. Diese Prozeßstufe wird auch als "Beschleunigen" bezeichnet,
- Spülen, zweistufig in fließendem, entionisiertem Wasser.

6.11.2.3. Lösungen und Arbeitsbedingungen zur Vorbehandlung

ABS-Beize

Schwefelsäure	H_2SO_4 (ϱ=1,84 g/cm^3)	etwa 1200 g/l
Chromsäureanhydrid	CrO_3	10 ...15 g/l
Netzmittel (Fluortensid)		0,5... 1 g/l
Diche bei 20 °C		1,65... 1.70g/cm^3
Temperatur		65 ...70 °C
Beizzeit		10 ...15 min

Aktivator

Reduktionslösung

Zinn(II)-chlorid	$SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$	10 ...20 g/l
Salzsäure	HCl (ϱ=1,19 g/cm^3)	20 ...30 g/l
Verhältnis Sn^{4+}:Sn^{2+}		< 1
Dichte bei 20 °C		1,02... 1,04 g/cm^3
Temperatur		20 ...25 °C
Tauchzeit		1 ... 5 min

Keimbildnerlösung

Palladiumchlorid	$PdCl_2$	0,5... 1,0 g/l
Salzsäure	HCl (ϱ=1,19 g/cm^3)	10 ...20 g/l
Dichte bei 20 °C		1,0... 1,02 g/cm^3
Temperatur		50 ...60 °C
Tauchzeit		5 ...10 min

Aktivator (einstufig)

Palladiumchlorid	$PdCl_2$	0,02... 0,12 g/l
Zinn(II)-chlorid	$SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$	1,5... 4,0 g/l
Salzsäure	HCl (ϱ=1,19 g/cm^3)	90 ...120 g/l
Dichte		1,04... 1,06 g/cm^3
Temperatur		28 ...32 °C
Tauchzeit		5 ...10 min

6.11.3. Metallisierverfahren

Die Metallisierverfahren für Plaste unterteilen sich in

- Aufbringen der Leitschicht,
- elektrolytische Metallabscheidung.

6.11.3.1. Leitschicht

Das Aufbringen der Leitschicht erfolgt nach den im Abschnitt 6.10.2. beschriebenen katalytisch verlaufenden Reduktionsverfahren für Kupfer oder Nickel.
Die Lösungen besitzen für diesen Anwendungszweck eine geringere Metall-Ionenkonzentration. Die Nickelabscheidung erfolgt außerdem bei Temperaturen unter 60 °C. Dadurch wird eine höhere Stabilität der Lösungen erreicht. Die geringere Abscheidungsgeschwindigkeit ist für den Auftrag der relativ dünnen Leitschichten (bis etwa 0,5 μm) nicht so bedeutend.
Nach dem Aufbringen der Leitschicht werden die Plastwerkstücke in fließendem Wasser gespült und in die Elektrolyte zur weiteren metallischen Beschichtung eingehangen.
In Abhängigkeit von dem Teilesortiment und der Gestellisolation werden hierbei zwei verschiedene Technologien angewendet:

- das Umsteckverfahren,
- die Durchfahrtechnik.

Diese beiden Verfahren unterscheiden sich dadurch, daß bei der Durchfahrtechnik die Teile am Einhängegestell verbleiben und für das elektrolytische Beschichten nicht umgesteckt werden müssen.
Bei dem Umsteckverfahren werden die Teile unmittelbar nach dem Spülen oder Trocknen auf die Galvanisiergestelle umgesteckt (Verwendung von dünnen Baumwollhandschuhen).

6.11.3.2. Elektrolytische Metallabscheidung

Zur direkten elektrolytischen Metallabscheidung können alle Elektrolyte und Verfahren angewendet werden, die spannungsarme Schichten ergeben.

Bei Schichtkombinationen für dekorative und technische Zwecke wird in den meisten Fällen das Abscheiden einer matten oder glänzenden Kupferzwischenschicht bevorzugt.
Dabei kommen die bekannten Elektrolyte auf Basis von Schwefelsäure oder Diphosphat zum Einsatz. Bei der Verwendung einer Kupferleitschicht wird das elektrolytische Verkupfern zunächst mit einer niedrigen Stromdichte (0,5 bis 1,0 A/dm^2) begonnen, damit die Leitschicht nicht "durchbrennt".

Nach etwa 5 Minuten kann die vorgeschriebene Stromdichte eingestellt werden.
Nach dem elektrolytischen Beschichten werden die Gegenstände sorgfältig gespült und getrocknet. Beim Trocknen müssen die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Plastwerkstoffes und des metallischen Überzugs beachtet werden. Das Trocknen erfolgt am günstigsten in Umlauftrocknungsanlagen bis maximal 70 °C.

6.11.4. Anwendungsgebiete der Plastmetallisierung

Die Metallisierung von Plasten, besonders von ABS-Polymeren mit festhaftenden Schichten, weist viele Vorteile auf:

- Substitution von metallischen Grundwerkstoffen,
- Verminderung der Teilemasse,
- keine Korrosion des Grundwerkstoffs,
- rationelles Fertigen der Plastteile in einem Arbeitsgang, z. B. durch Spritzgießen,
- Wegfall von mechanischen Arbeitsgängen, wie Bohren, Fräsen, Stanzen, Schleifen, Polieren usw.,
- Erschließen neuer Anwendungsgebiete, z. B. Herstellen komplizierter Formen und Oberflächen.

Die Verfahren zur Plastmetallisierung finden in vielen Bereichen Anwendung, z. B.:
Elektrotechnik/Elektronik, Fahrzeugausstattung, Beschläge, Haushaltzubehör, Leuchten, Optik, Uhren, Schreibwaren, Kunstgewerbe.

Dabei werden vor allem Griffe, Blenden, Knöpfe, Schalter, Hebel, Tasten, Rahmen, Typenschilder, Wellenleiter, Hülsen, Fassungen, Gehäuse, Gestelle, Gürtelschnallen, Spangen usw. metallisiert.

Zum elektrolytischen Erzeugen von Zwischen- oder Endschichten finden hauptsächlich Anwendung:

- Kupfer, matt bis spiegelglänzend (z. T. gefärbt),
- Kupfer/Nickel, halbglänzend bis spiegelglänzend,
- Kupfer/Nickel/Chrom, matt bis spiegelglänzend,
- Kupfer/Nickel/Messing, glänzend,
- Nickel, halbglänzend bis spiegelglänzend,
- Nickel/Chrom, halbglänzend bis spiegelglänzend,
- Kupfer/Edelmetalle, matt bis glänzend.

6.12. Aluminium

Aufgrund seines stark elektronegativen Verhaltens (Standardpotential des Al - 1,66 V) gelingt die elektrolytische Abscheidung von reinem Aluminium nur aus nichtwäßrigen Elektrolyten. Die Elektrolyte bestehen aus aprotischen (protonen- und wasserfreien) organischen Lösemitteln (z. B. Tetrahydrofuran + Benzol) sowie Aluminiumchlorid und Lithiumaluminiumhydrid ($AlCl_3$ + $LiAlH_4$) als Metallträger. In zunehmendem Maße werden auch nichtbrennbare Lösemittel verwendet.
Der Elektrolyt darf nicht mit Wasser und Luft in Berührung kommen, da dadurch eine Zersetzung der Lösung eintritt. Das erfordert ausrüstungsmäßige Besonderheiten:

- geschlossene Behälter mit Inertgas (z. B. Stickstoff oder Argón),
- das Galvanisiergut muß nach der Reinigung getrocknet bzw. wasserfrei über eine Inertgasschleuse in den Abscheidebehälter eingebracht werden.

Die elektrolytische Abscheidung erfolgt aus der dreiwertigen Stufe.

■ Beispiel eines Aluminiumelektrolyts

Zusammensetzung		
Aluminiumchlorid	$AlCl_3$	100 g/l
Lithiumaluminiumhydrid	$LiAlH_4$	10 g/l
Volumenverhältnis der Lösemittel:		
Tetrahydrofuran (C_4H_8O) zu Benzol (C_6H_6)		1 : 1 bis 4 : 1
Arbeitsbedingungen		
Temperatur		20 ... 50 °C
Stromdichte		0,5... 6 A/dm^2
Stromausbeute		100%

Die Abscheidungsgeschwindigkeit beträgt bei 1,0 A/dm^2 12 µm/h.
Eine Bewegung ist nicht erforderlich.
Als Anoden kommen Reinstaluminiumbleche (99,99%) zur Anwendung.

■ Einsatzgebiete

Die abgeschiedenen Aluminiumschichten sind hochrein, silberhell und matt. Sie lassen sich glätten und glänzen, anodisch oxydieren und einfärben.

Die Schichten bilden einen guten Haftgrund für Lackierungen. Sie sind bondbar und mittels Ultraschalls schweißbar. Schichtdicken von 10 bis 15 µm ergeben auf Stahlsubstraten einen guten Korrosionsschutz. Die Aluminiumschichten lassen sich auf elektrisch leitenden Oberflächen in beliebiger Dicke abscheiden. Sie sind durch ihre hohe Duktilität mechanisch gut verformbar.

Durch die aufwendigen anlagen- und sicherheitstechnischen Voraussetzungen sind die Einsatzgebiete der galvanischen Aluminierung jedoch noch begrenzt. Sie findet in der Elektrotechnik/Elektronik zur Herstellung aluminierter Trägerstreifen, beim Tiefziehen von Stahlblechen oder zu Isolationszwekken in Kombination mit der anodischen Oxydation (s. Abschn. 7.1.2.) Verwendung. Zum Zwecke des Korrosionsschutzes werden Verbindungselemente aus Stahl sowie Federwerkstoffe aluminiert.

Grundsätzlich ist mit diesem Verfahren auch eine kontinuierliche Aluminierung von Bändern und Drähten möglich.

7. Elektrolytische und chemische Oberflächenumwandlung

Die Verfahren der elektrolytischen und chemischen Oberflächenumwandlung unterscheiden sich grundsätzlich von den Verfahren der elektrolytischen und chemischen Metallabscheidung. Je nach Art der Lösung entstehen dabei z. B. Oxide, Phosphate, Chromate oder Sulfide. Die nichtmetallischen Schichten werden elektrolytisch oder durch stromlose Tauchverfahren hauptsächlich auf den chemisch wenig beständigen und reaktionsfähigen Metallen Magnesium, Aluminium, Zink, Eisen und Kadmium erzeugt.
Da bei diesen Verfahren der Grundwerkstoff an seiner Oberfläche umgewandelt und die Schicht durch Einwirkung der jeweiligen Lösungen aus ihm gebildet wird, beeinflußt seine Zusammensetzung, vor allem seine Reinheit, die Eigenschaften der sich ausbildenden Oxide, Phosphate, Chromate oder Sulfide entscheidend.

7.1. Oxydieren von Aluminium

Aluminium gehört zu den reaktionsfähigsten Metallen. So bildet sich bereits durch den Sauerstoff der Luft auf seiner Oberfläche sehr schnell eine dünne, festhaftende Aluminiumoxidschicht aus, die das Aluminium gegen weitere chemische Einwirkungen der Atmosphäre schützt. Diese dünne Oxidschicht ist porenfrei und erreicht in Abhängigkeit von den Umweltbedingungen, besonders der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit, eine Dicke von 0,01 bis 0,2 µm. Bei mechanischer Beschädigung bildet sich diese schützende Oxidschicht sofort wieder nach. Obwohl diese dünne Oxidschicht relativ widerstandsfähig und im Wasser wie auch in wenig aggressiver Atmosphäre beständig ist, genügt ihre Schutzwirkung besonders gegen mechanische Beanspruchung nicht den praktischen Anforderungen. Es war deshalb notwendig,nach Verfahren zu suchen, mit denen sich dickere Oxidschichten herstellen lassen.
Bei den schwermetallhaltigen Aluminiumlegierungen ist wegen der korrosionsfördernden Wirkung der Legierungselemente eine Oberflächenbehandlung unbedingt notwendig. Sie verhindern das Ausbilden einer porenfreien natürlichen Oxidschicht und fördern somit die Korrosion der Werkstoffe.
Durch das Oxydieren der Werkstückoberflächen mit Hilfe geeigneter Lösungen werden dem Werkstoff Aluminium und seinen Legierungen neue Eigenschaften verliehen, die seine Einsatzmöglichkeiten wesentlich erweitern.

Die Oberflächenbehandlung des Aluminiums und seiner Legierungen ist möglich durch

- chemisches Oxydieren,
- elektrolytisches Oxydieren.

Den weitaus besseren Verschleiß- und Korrosionsschutz ergeben die elektrolytisch erzeugten Oxidschichten. Die bei der chemischen Oxydation erreichten Schichten werden meist als Haftgrund für Anstriche eingesetzt. Ohne weitere Schutzschichten geben sie dem Grundwerkstoff lediglich einen temporären Schutz.

7.1.1. Chemisches Oxydieren

7.1.1.1. Böhmit-Verfahren

Das Böhmit-Verfahren beruht auf der Ausbildung einer farblosen, dünnen, sehr dichten Oxidschicht, die durch Tauchen in kochendem, entionisiertem Wasser oder durch eine Behandlung mit Wasserdampf erzeugt wird.
Böhmit ist ein kristallines, farbloses oder opakes, wasserhaltiges Oxid. Je nach der Temperatur, der Behandlungszeit, der Qualität des Wassers und den eventuell verwendeten Beschleunigern (z. B. Amine und Amide) entstehen auf der Aluminiumoberfläche Hydroxide mit unterschiedlichem Gehalt an Pseudoböhmit oder Böhmit. Böhmitschichten können im pH-Bereich von 4 bis 11 gebildet werden.
Die in kochendem, destilliertem Wasser erzeugten Böhmitschichten sind auf Reinaluminium transparent, auf Aluminiumlegierungen meist stark getrübt und auf manganhaltigen Legierungen grau gefärbt.
Böhmitschichten werden

- für den Korrosionsschutz von Aluminiumrohren und -behältern,
- als Haftgrund für eine nachfolgende Lackierung oder ein Kleben von Aluminiumwerkstücken,
- zum Verhindern der Brunnenwasserschwärzung beim Pasteurisieren

eingesetzt.

7.1.1.2. MBV-Verfahren

Das MBV-Verfahren (modifiziertes BAUER-VOGEL-Verfahren) wird für das chemische Oxydieren von Reinaluminium und allen kupferfreien Aluminiumlegierungen, wie für AlMg, AlMn, AlMgMn und AlMgSi, verwendet. Beim Tauchen der Aluminiumteile in eine heiße Salzlösung bilden sich 1 bis 2 µm dicke Schichten aus, die hauptsächlich aus Aluminium- und Chromhydroxid bzw. -oxid bestehen und je nach der Legierungszusammensetzung grau bis graugrün

gefärbt sind. Nach dem MBV-Verfahren erzeugte Schichten weisen ein gutes Haftvermögen auf. Sie platzen beim Verformen nicht ab.
Stark verunreinigte Werkstücke sind vor der Tauchbehandlung zu entfetten und zu beizen. Gußhäute und dicke Oxidschichten müssen durch Beizen entfernt werden.
Schwermetallteile, die mit den Aluminiumwerkstücken fest verbunden sind, beeinträchtigen die Qualität der Schichtbildung. Während der Tauchbehandlung entstehen Wasserstoff und chromhaltige Dämpfe, die abgesaugt werden müssen.
Die Werkstücke werden an Gestellen, Haken oder Drähten aus Stahl befestigt bzw. in Körben in die Lösung eingebracht.
Die Nachbehandlung der durch das MBV-Verfahren erzeugten Oxidschichten erfolgt durch 10- bis 20-Minuten-Imprägnieren in einer 2- bis 10%igen kochenden Wasserglaslösung oder durch eine Lackbeschichtung. Vor dem Lackieren sind die Werkstücke bei 100 bis 150 °C mindestens 30 Minuten zu trocknen. Nach dem MBV-Verfahren erzeugte Oxidschichten eignen sich vornehmlich als Haftgrund für eine nachfolgende Lackierung.

■ Beispiel einer Lösung für das chemische Oxydieren von Aluminium nach dem MBV-Verfahren

Zusammensetzung		
Natriumkarbonat	Na_2CO_3	50 g/l
Natriumchromat	$Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$	15 g/l
Natriumhydroxid	NaOH (nur bei Al-Legierungen mit Mg > 3%)	10 g/l
Arbeitsbedingungen		
Dichte bei 20 °C		1,03 g/cm³
pH-Wert		10... 11
Temperatur		90...100 °C
Tauchzeit		10... 30 min

7.1.2. Elektrolytisches Oxydieren

7.1.2.1. Verfahrenstechnische Grundlagen

Bei der elektrolytischen Oxydation des Aluminiums bzw. seinen Legierungen wird das Werkstück anodisch an seiner Oberfläche zu Aluminiumoxid umgewandelt. Die Oxydation beginnt an der Werkstückoberfläche und setzt sich zum Metallinneren hin fort.

Da das gebildete Aluminiumoxid ein etwas größeres Volumen einnimmt als die Menge Metall, aus der es entstanden ist, findet an dem Werkstück zunächst eine geringe Maßzunahme statt.
Das elektrolytische Oxydieren weist zum Galvanisieren folgende Unterscheidungsmerkmale auf:

- die zu behandelnden Werkstücke sind anodisch geschaltet,
- aus dem Grundwerkstoff Aluminium bildet sich über Zwischenstufen eine mineralische Aluminiumoxidschicht aus.
- das Schichtwachstum der Oxidschicht ist nach dem Materialinnern gerichtet.

Die elektrolytischen Oxydationsverfahren sind unter den Kurzbezeichnungen

- Aloxyd-Verfahren, abgeleitet von Aluminiumoxydation,
- Eloxal-Verfahren, abgeleitet von elektrolytische Oxydation von Aluminium

bekannt und eingeführt.
Für die elektrolytische Oxydation von Aluminium werden Elektrolyte auf der Basis von Schwefel-, Oxal-, Chrom- und Phosphorsäure verwendet. Andere Elektrolyte haben sich nicht durchsetzen können und werden nur für spezielle Zwecke eingesetzt.

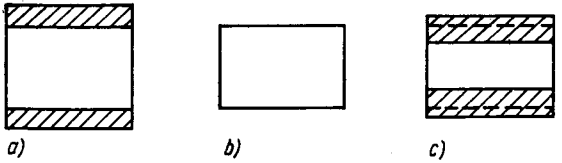


Bild 7.1
Schematischer Vergleich zwischen galvanischer Beschichtung und elektrolytischer Oxydation von Werkstücken im Querschnitt
a) galvanisiert
b) unbearbeitet
c) oxydiert

Zur Vereinfachung der Kennzeichnung der einzelnen Verfahren, die sich durch Elektrolytzusammensetzung, Stromart, Arbeitstemperatur und Stromdichte unterscheiden, wurden folgende Kurzzeichen eingeführt:
S für Schwefelsäure; X für Oxalsäure; BK für Chromsäure; G für Gleichstrom; W für Wechselstrom

Die wichtigsten Verfahren der anodischen Oxydation sind:

	Verfahren	Elektrolyse-Spannung V	Stromdichte A/dm^2	Temperatur ^oC
GS	Gleichstrom-Schwefelsäure	10...15	1,5	15...20
WS	Wechselstrom-Schwefelsäure	10...15	1 ...3	18...25
GSX	Gleichstrom-Schwefelsäure-Oxalsäure	12...24	1,5...2,0	18...25

	Verfahren	Elektrolyse-Spannung V	Stromdichte A/dm^2	Temperatur ^oC
GX	Gleichstrom-Oxalsäure	30...60	1 ...2	18...22
BK	Gleichstrom-Chromsäure	20...50	etwa 1,2	20...40

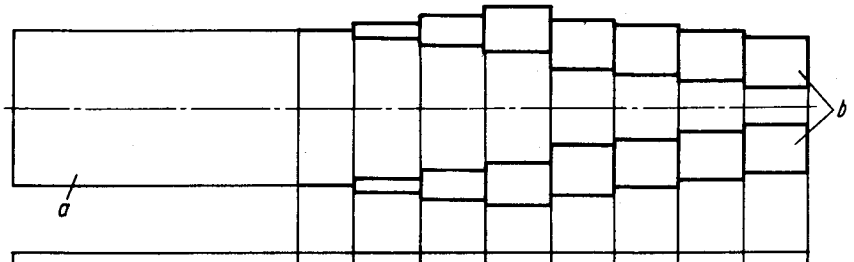
■ Schichtbildung und Maßänderung

Der Bildungsmechanismus und der Aufbau von Aluminiumoxidschichten ist vielgestaltig und kompliziert. Umfangreiche Arbeiten führten zu einer weitgehenden Klärung der Schichtbildung. Danach wird zwischen Elektrolyten mit und ohne rücklösende Wirkung auf das ausgebildete Aluminiumoxid unterschieden.

In Elektrolyten ohne rücklösende Wirkung fällt nach kurzer Oxydationszeit die Stromdichte steil ab bzw. muß zum Konstanthalten der Stromdichte die Arbeitsspannung von 150 bis 650 V und mehr gesteigert werden. Mit zunehmender Schichtdicke vergrößert sich der Widerstand. Das Schichtwachstum kommt zum Stillstand. In solchen Elektrolyten (Formierelektrolyte), die auf der Basis von Borsäure, Natriumborat (Borax) oder Zitronensäure arbeiten, werden 1 bis 3 µm dicke, porenfreie dielektrische Oxidschichten erhalten. Nach diesem Verfahren oxydierte Aluminiumfolien dienen zum Herstellen von Elektrolytkondensatoren.

Bei den Oxydationsverfahren auf der Basis Schwefel-, Oxal-, Chrom- und Phosphorsäure ist durch den chemischen Angriff auf das Aluminiumoxid eine rücklösende Wirkung des Elektrolyts vorhanden. Es gilt als erwiesen, daß sich auch hier zunächst auf der gesamten Oberfläche eine äußerst dünne Sperrschicht ausbildet, auf der dann eine darüberliegende poröse Schicht aufwächst. Die Struktur dieser Oxidschicht hängt von der Elektrolytart und den Oxydationsbedingungen ab, wobei sich die Poren zur Oberfläche hin erweitern. Damit bleibt die Gesamtleitfähigkeit soweit erhalten, daß der Ionentransport zur Grenzschicht Metall/Oxid gesichert ist und die Oxidschicht weiterwachsen kann. Das Schichtwachstum nimmt so lange zu, bis sich bei einer bestimmten Expositionszeit ein Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und Schichtauflösung einstellt. Danach wächst die Oxidschicht weiter in Richtung Werkstückkern, ohne daß dabei ihre Schichtdicke steigt.

Wie das Bild 7.2 zeigt, nimmt die Schichtdicke bis zu einer Expositionszeit von 120 Minuten ständig zu und bleibt dann mit zunehmender Oxydationszeit bei gleichmäßigem Abbau des Grundmaterials konstant. Die angewandte Belastung von 190 A min/dm^2 (Stromdichte 1,6 A/dm^2, Expositionszeit 120 min) ist ausschlaggebend für die Bildungsgeschwindigkeit der Oxidschicht. Die Veränderung der Gesamtdicke ist nicht nur von der Elektri-



Expositionszeit	min	0	30	60	90	120	150	180	210
Schichtdicke	µm	0	14	26	37	43	43	43	43
Masseänderung	mg/dm²	0	100	174	198	40	-108	-270	-429
Maßänderung	µm	0	11	19	27	29	20	7	-5

Bild 7.2. Schichtwachstum und Maßänderung an Reinaluminium beim GS-Verfahren:
Elektrolyttemperatur 20 °C
anodische Stromdichte 1,6 A/dm²
a Aluminium
b Oxidschicht

zitätsmenge, sondern auch von der Legierungszusammensetzung des oxydierten Werkstoffes abhängig.

> In jedem Falle ist das Volumen der gebildeten Aluminiumoxidschicht größer als das des Grundwerkstoffes, aus dem sie entstanden ist.

Damit tritt an den oxydierten Werkstücken in Abhängigkeit von der Expositionszeit eine unterschiedliche Maßzunahme ein.
Der Einfluß der Stromdichte auf das Schichtwachstum ist gering. Es steigt proportional mit der Elektrizitätsmenge. Höhere Stromdichten verkürzen die Oxydationszeit. Die Stromdichten sind jedoch verfahrenstechnisch festgelegt und können nicht beliebig gesteigert werden.
Die Auswirkungen der Elektrolyttemperatur lassen sich nur bei konstanter Stromdichte verfolgen. Dabei zeigt sich, daß die Temperatur die maximal erreichbare Schichtdicke wesentlich beeinflußt. Das Rücklösungsvermögen des jeweiligen Elektrolyts auf die sich ausbildende Oxidschicht steigt bzw. fällt bei entsprechender Temperaturänderung. Damit verschiebt sich auch der Zeitpunkt, bei dem das Gleichgewicht zwischen der Neubildung und der Rücklösung der Oxidschicht eintritt.

> Mit steigender Elektrolyttemperatur nimmt die Rücklösung zu, und die Schichtbildung (das Dickenwachstum) kommt früher zum Stillstand.

Steigt die Temperatur über die zulässige Grenze hinaus, wird die gebildete Oxidschicht durch die Lösung stark angegriffen und verliert ihren

festen Zusammenhang. Die an ihrer Außenfläche aufgelockerten Schichten sind technisch nicht brauchbar. Die sonstigen Schichteigenschaften wie Härte und Porosität werden bei zu hoher Temperatur ebenfalls erheblich verändert.

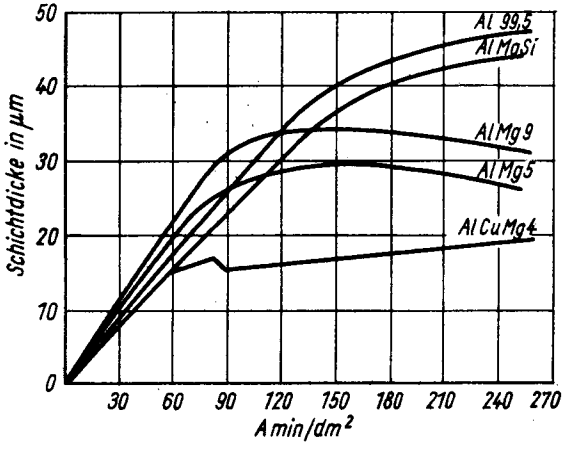


Bild 7.3
Schichtdickenwachstum bei GS-Verfahren auf verschiedenen Legierungen Elektrolyttemperatur 20 °C

Der bereits genannte Einfluß der Legierungsart erstreckt sich nicht nur auf die Gesamtdicke der Oxidschicht, sondern macht sich auch beim Schichtdickenwachstum bemerkbar.
Das Schichtwachstum aller Aluminiumlegierungen steigt zunächst geradlinig an, bis bei einer für jede Legierung typischen Elektrizitätsmenge ein plötzliches Verlangsamen der Schichtbildung eintritt. Die typische Elektrizitätsmenge ist bei Reinaluminium und den Legierungstypen AlMgSi und AlMn größer als bei Legierungen mit hohem Magnesiumgehalt.
Unter gleichzeitiger Beachtung der Auswirkungen der Temperatur auf den Schichtbildungsvorgang gilt, daß es für jede Aluminiumlegierung eine maximale Schichtdicke gibt, die weder durch Verlängern der Expositionszeit noch durch Verändern eines anderen Elektrolyseparameters zu erhöhen ist.
Die dicksten Schichten werden im GS-Elektrolyt bei einer Expositionszeit von 120 Minuten bei 18 bis 20 °C mit 43 bis 45 µm bei Reinaluminium und den magnesiumarmen, kupferfreien Legierungen erreicht. Unter gleichen Arbeitsbedingungen lassen sich bei den magnesiumreichen Legierungen nur Schichtdicken von 30 bis 35 µm und bei den kupferhaltigen Legierungen AlCuMg von 16 bis 17 µm erzielen.
Als Schlußfolgerung ist festzustellen, daß nur Werkstücke aus der gleichen Legierungsart gleichzeitig elektrolytisch oxydiert werden dürfen, da andernfalls Schichtdickenunterschiede entstehen.

■ Streufähigkeit - Schichtdickenverteilung

Der elektrische Widerstand der ausgebildeten Oxidschicht beeinflußt die Stromlinienverteilung so, daß es zur Ausbildung einer gleichmäßigen dicken Oxidschicht kommt. Damit ist es im Gegensatz zur galvanischen Metallabscheidung bei der elektrolytischen Oxydation von Aluminium möglich, selbst bei stark profilierten Werkstücken eine gleichmäßig dicke Oxidschicht ohne Randwulst- und Knospenbildung zu erzeugen. Lediglich bei langen Rohren mit geringem Durchmesser oder in tiefen Löchern nimmt die Schichtdicke nach dem Inneren der Bohrung hin ab. Diese Schichtdickenabnahme ist bei schwermetallhaltigen Aluminiumlegierungen größer als bei Reinaluminium, da sich bei geringen Rohrdurchmessern bereits die Elektrolyterwärmung im Rohrinnern maßgeblich bemerkbar macht.

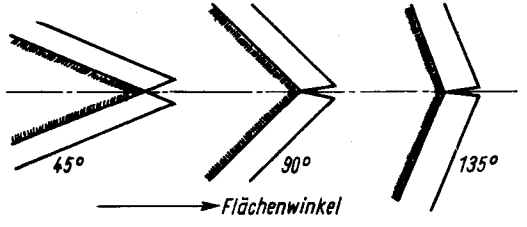


Bild 7.4
Einfluß der Materialkantenwinkel auf die Spaltgröße

Sobald Werkstückkanten nicht mit ausreichend großen Radien versehen sind, kommt es an allen scharfen Kanten zu einer Spaltbildung in der Oxidschicht. Der Öffnungswinkel ist dabei vom Flächenwinkel der Werkstückkante abhängig.

7.1.2.2. Werkstoffe

Für die elektrolytische Oxydation des Aluminiums ist die Kenntnis der Eigenschaften des Grundwerkstoffes Aluminium und seiner Legierungen notwendig. Bei dieser Betrachtung ist zu unterscheiden zwischen dem Einfluß

- der Legierungen bzw. der einzelnen Legierungsbestandteile auf die Bildung, das farbliche Aussehen und die physikalischen Eigenschaften der Oxidschicht,
- der Herstellungstechnologien und der Gefügestruktur des Werkstoffes auf die Oxidschichtbildung.

Die bei der elektrolytischen Oxydation von Reinaluminium entstehende Oxidschicht ist glasklar und farblos. Diese natürliche Farbe der Oxidschicht wird aber schon durch die Anwesenheit geringer Metallverunreinigungen oder durch Legierungsbestandteile verändert, die sich anodisch auflösen können oder in die Oxidschicht eingebaut werden. Sie setzen da-

mit das Reflexionsvermögen herab und wirken sich in einer Grau- bis Schwarzfärbung der Oxidschicht aus. Gleichzeitig nehmen sie auch Einfluß auf das Verschleißverhalten und das Schichtdickenwachstum. Diese Auswirkungen müssen für technische und dekorative Anwendungsgebiete gleichermaßen beachtet werden. Der Gesamtgehalt an Legierungsbestandteilen darf bei zu oxydierenden Aluminiumlegierungen 15% nicht übersteigen. Die Werkstoffauswahl für alle dekorativen Bauelemente ist besonders sorgfältig vorzunehmen.
Hochglänzende Oxidschichten können nach vorausgegangenem chemischem bzw. elektrolytischem Glänzen nur auf Reinaluminium oder den Legierungen AlRMg 0,5 und AlRMg 1 erreicht werden. Die Knetlegierungen AlMg 3 dek. und AlMgSi 0,5 dek. eignen sich besonders für mechanisches Polieren mit anschließendem anodischem Oxydieren. Alle übrigen, vor allem die schwermetallhaltigen Legierungen, ergeben grau bis dunkel gefärbte Oxidschichten.
Für die zu oxydierenden Werkstoffe ist homogenes, feinkörniges Gefüge zu fordern, da sich nach dem Oxydieren alle strukturellen Unregelmäßigkeiten deutlich abzeichnen bzw. erst erkennbar werden.
Gezogenes Material darf keine Zieh- bzw. Walzmarkierungen aufweisen. Sie treten nach dem Oxydieren störend hervor.
Für gegossene Werkstücke ist der Kokillenguß zu bevorzugen. Er gewährleistet eine glatte Oberfläche. Im Sandguß hergestellte Werkstücke weisen dagegen eine rauhe Oberfläche auf, die sich beim Oxydieren und besonders beim nachfolgenden Einfärben ungünstig bemerkbar macht.
Spritzgußlegierungen verhalten sich am ungünstigsten; sie ergeben graue Oxidschichten mit Fließlinien.
Strukturveränderungen, die durch mechanische Bearbeitungsverfahren entstehen, wirken sich auf die Eigenschaften der Oxidschicht aus. So zeigt sich das veränderte Gefüge der Schweißzone bei chemisch nicht nachbehandelten Werkstücken im unterschiedlichen Aussehen und Färben der Oxidschicht.

7.1.2.3. Eigenschaft der Oxidschicht

■ Aussehen

Das Aussehen der Oxidschicht ist abhängig von

- der Art und Qualität des Grundwerkstoffes,
- dem angewandten Anodisierverfahren,
- der Vor- und Nachbehandlung.

Auf Reinaluminium, den schwermetallfreien und siliziumarmen Aluminiumlegierungen bilden sich beim GS-Verfahren klare, farblose Oxidschichten aus. Die kupferhaltigen Legierungstypen AlCuMg und AlCuZnMg ergeben bläu-

liche Tönungen, während auf Legierungen mit einem Siliziumgehalt über 1% infolge der Einlagerung von nichtoxydierbaren, unlöslichen Siliziumverbindungen grau gefärbte Oxidschichten entstehen. Manganhaltige Legierungen, z. B. AlMn und AlMgMn, führen zu braunen Farbtönungen.
Nach dem GS-Verfahren erzeugte Oxidschichten sind bei schwermetallfreien und siliziumarmen Aluminiumlegierungen meist farblos. Oxidschichten aus den Oxalsäure enthaltenden Elektrolyten ergeben gelbliche bis braune Tönungen. Undurchsichtige irisierende Schichten werden aus Chromsäureelektrolyten erzielt. Aus Elektrolyten, die neben einem Gemisch organischer Säuren Salze verschiedener Metalle (wie Titan, Zirkonium und Thorium) enthalten, werden Oxidschichten mit Eigenfärbung erzeugt.
Da die Aluminiumoxidschicht nicht poliert werden kann, muß die Oberfläche des Aluminiums vor dem Anodisieren nach den dekorativen Ansprüchen bearbeitet vorliegen. Mit chemischen und elektrolytischen Glänzverfahren läßt sich ein höherer Glanzgrad der Oxidschicht erreichen als durch mechanisches Polieren. Mattierungseffekte werden durch Sandstrahlen und Bürsten sowie durch Mattbeizen erzielt. Diese seidenglänzenden Oxidschichten werden bevorzugt in der Architektur an Fassadenelementen und in der feinmechanisch-optischen Industrie angewandt.

■ Haftfestigkeit, Biege- und Ziehfähigkeit

Die Oxidschichten sind bedingt durch ihre Bildungsweise fest mit dem Grundmaterial verbunden. Verformungen des oxydierten Aluminiums führen selbst bei starker Biege- und Streckbeanspruchung infolge der Sprödigkeit der Oxidschicht zum Reißen, aber nicht zum Abplatzen der Schicht.
Beim Zurückbiegen eines deformierten Aluminiumblechs schließen sich die Risse wieder und sind nur als Berührungskanten zu sehen. Auf der Stauchungsseite werden die Oxidschichten zertrümmert.

■ Härte, Verschleißfestigkeit

Die Aluminiumoxidschicht ist härter als das Grundmaterial. Die Härte der Oxidschicht ist abhängig von den Anodisierbedingungen und der Legierungsart. Sie nimmt mit wachsender Schichtdicke ab. Die Härte der Oxidschicht steigt durch

- Senken der Elektrolyttemperatur,
- Verringern der Elektrolytkonzentration,
- Erhöhen der Stromdichte,
- Bewegen des Elektrolyts.

Das wird technisch beim Hartanodisieren genutzt.
Bei Knetlegierungen werden bei gleichen Anodisierverfahren und gleicher Legierungszusammensetzung härtere Oxidschichten erzeugt als bei Gußlegierungen. Auf Reinaluminium, den kupferfreien und den siliziumarmen Legierungen entstehen stets die härtesten Schichten.

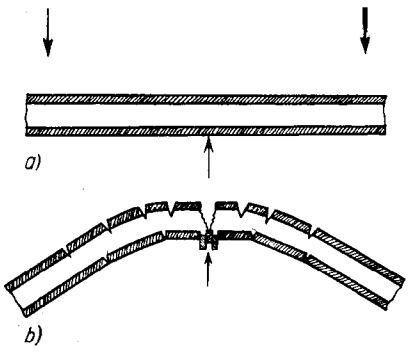


Bild 7.5
Beiderseitig oxydiertes Aluminiumblech
a) vor dem Biegen
b) nach dem Biegen

Auf kupferhaltigen und siliziumreichen Aluminiumlegierungen ist die Verschleißfestigkeit der Oxidschicht am geringsten. Magnesium übt einen günstigen Einfluß auf die Verschleiß- und Abriebfestigkeit der Schicht aus.

■ Porigkeit und Adsorptionsfähigkeit

Die Aluminiumoxidschicht ist mikroporös. Die Poren sind zum überwiegenden Teil senkrecht zur Schichtoberfläche orientiert. Der Durchmesser beträgt 0,01 bis 0,04 µm. Die Anzahl und Größe der Poren ist abhängig von

- der Art des Elektrolyts,
- den Elektrolytparametern,
- den Arbeitsbedingungen,
- der Stromart,
- dem Grundmaterial.

Mit steigender Elektrolyttemperatur und -konzentration wird die Porosität erhöht. Durch Korrosionsprüfungen und elektrische Messungen wurde bei kupferhaltigen, siliziumreichen und anderen heterogenen Legierungen eine größere Porosität festgestellt als bei Reinaluminium und magnesiumhaltigen Legierungen. Mit Wechselstrom werden porösere Oxidschichten als mit Gleichstrom erzeugt.
Die Porosität der Oxidschicht ist für die Eigenschaften der Schicht und ihren technischen und dekorativen Einsatz von großer Bedeutung. Die Adsorptionsfähigkeit der Poren wird zum Schließen der Oxidschicht, für dekorative Effekte sowie zur Verbesserung der Griffestigkeit und des Korrosionsschutzes ausgenutzt.
Die Nachbehandlung von Aluminiumoxidschichten erfolgt durch

- Verdichten (Sealen) in siedendem, enthärtetem oder entionisiertem Wasser, in Wasserdampf, in siedenden Lösungen von Nickel-, Kobaltazetat oder Kaliumdichromat und zum belagfreien Verdichten in siedenden azetathaltigen Lösungen mit organischen Verbindungen;

- Imprägnieren mit Fetten, Wachsen oder Ölen, die gegen die Aluminiumoxidschicht indifferent sind;
- Aufbringen von Farben oder Lacken, wobei ein teilweises Verstopfen der Poren und eine Absättigung des Adsorptionsvermögens eintritt;
- Adsorptionsfärben mit anorganischen und organischen Farbstoffen. Diese Farben durchdringen die Poren der gesamten Oxidschicht. Die erreichbare Farbintensität ist von der Dicke der Oxidschicht und der Art der Farbstoffe abhängig. Zum Schließen der Poren ist ein Nachverdichten erforderlich;
- elektrolytisches Färben in Metallsalzlösungen (vorzugsweise mit Wechselstrom) und anschließendes Nachverdichten.

■ Korrosionsbeständigkeit

Durch die elektrolytisch erzeugten Oxidschichten wird dem Werkstoff Aluminium ein guter Korrosionsschutz gegeben. Die Schutzwirkung erstreckt sich gegen die Einwirkung der Atmosphäre und chemischer Stoffe sowie gegen mechanische Beanspruchungen.

Die Korrosionsbeständigkeit ist im wesentlichen abhängig von

- der Dicke der Oxidschicht,
- der Art und Qualität der Nachbehandlung.

■ Elektrische Isolationsfähigkeit

Die elektrische Isolationsfähigkeit elektrolytisch erzeugter, nachverdichteter und trockener Oxidschichten entspricht der des natürlichen Aluminiumoxids. Die Dielektrizitätskonstante der Oxidschicht hängt von der verwendeten Legierung, den Oxydationsbedingungen und der Nachverdichtung ab. Die Oxidschichten auf Reinaluminium besitzen die besten Isolationswerte. Die Durchschlagfestigkeit hängt von der Dicke und dem Wassergehalt der Oxidschicht ab. Sie ist bei Oxidschichten mit gleichem Wassergehalt der Schichtdicke proportional.

■ Temperaturbeständigkeit

Der Schmelzpunkt des Aluminiumoxids liegt bei etwa 2000 °C. Elektrolytisch erzeugte Oxidschichten verlieren bei Temperaturen über 350 °C Kristallwasser und wandeln sich bei höheren Temperaturen in andere Modifikationen um. Die Oxidschichten sind hitzebeständig. Der Schmelzpunkt des Aluminiums und die Temperaturbeständigkeit der Farbstoffe bei gefärbten Schichten ergeben die Temperaturgrenzen für den Einsatz. Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Aluminium und Aluminiumoxid führen bei Temperaturen über 150 °C zur Rißbildung, wobei jedoch die Oxidschicht nicht abplatzt.

7.1.2.4. Oxydieren nach dem GS-Verfahren

Das GS-Verfahren (Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren) wird am häufigsten eingesetzt. Durch Elektrolytzusätze können die Eigenschaften der Aluminiumoxidschichten verändert und damit den jeweiligen technischen Forderungen angepaßt werden. Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich durch Verändern der Elektrolytkonzentration und der Arbeitsbedingungen. Elektrolyte mit einer mittleren Konzentration von 280 g/l H_2SO_4 sind besonders wirtschaftlich. Höhere Elektrolytkonzentrationen finden nur in Sonderfällen Anwendung.

■ Beispiel eines Elektrolyts für das Oxydieren von Aluminium nach dem GS-Verfahren

Zusammensetzung		
Schwefelsäure	H_2SO_4 (ϱ=1,84 g/cm^3)	280 g/l
Aluminiumsulfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$	25 g/l

Arbeitsbedingungen	
Dichte bei 20 °C	1,18...1,29 g/cm^3
Temperatur	18 ...20 °C
Stromdichte	1,5 A/dm^2
Spannung je nach Legierung	10 ...15 V
Schaltung der Werkstücke	anodisch
Schichtwachstum	1 µm in 2...3 min
Bewegung	mit Druckluft
Katoden	Aluminiumkatoden nach TGL 10264
Oberflächenverhältnis Anode : Katode	1 : 1
Analysensollwerte:	
Schwefelsäure, frei	200...280 g/l
Aluminium	2... 15 g/l

■ Ansatz

Der Ansatz des Elektrolyts muß wegen der hohen Gefährdung durch die konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig erfolgen. Der Behälter ist zunächst zu 2/3 mit Wasser (< 15 °dH) zu füllen. Danach wird die Schwefelsäure in kleinen Mengen über die gesamte Behälteroberfläche verteilt zugegeben.

Um eine örtliche Erwärmung zu vermeiden, ist mit ölfreier Druckluft zu durchmischen. Anschließend wird das Aluminiumsulfat zugesetzt. Damit erhält der Elektrolyt die erforderliche Mindestkonzentration an Aluminium, die eine sofortige einwandfreie Arbeitsweise des Elektrolyts gewährleistet. Das erforderliche Elektrolytvolumen wird durch Auffüllen mit Wasser erreicht.
Das Konstanthalten der Elektrolyttemperatur ist eine wesentliche Voraussetzung für das Erzeugen einer gleichmäßigen Qualität der Oxidschicht.

Für einen einwandfreien Temperaturausgleich innerhalb des Elektrolyts und eine rasche Wärmeabgabe an das Kühlsystem ist eine Elektrolytbewegung notwendig. Sie wird durch Einleiten von ölfreier Druckluft erreicht. Der ungenügend bewegte Elektrolyt erwärmt sich am Werkstück wesentlich stärker, wodurch seine rücklösende Wirkung erhöht wird. Die Folge sind unterschiedlich ausgebildete Schichteigenschaften, Herabsetzung der erreichbaren Schichtdicke in Abhängigkeit von der Expositionszeit und eine Verminderung der Stromdichte.

■ Kontaktgabe, Anodisiergestelle

Die zu oxydierenden Werkstücke müssen durch einen sicheren Kontakt am Anodisiergestell befestigt sein, damit kein Lockern oder Verschieben der Kontaktstelle während des Anodisiervorganges auftreten kann. Bei ungenügender Kontaktgabe bildet sich auch an der Kontaktstelle die elektrisch isolierende Oxidschicht aus, die den weiteren Anodisiervorgang unterbricht. Beim Verschieben des Werkstückes am Anodisiergestell wird der Stromdurchgang ebenfalls unterbrochen, da durch die bereits erzeugte Oxidschicht kein elektrischer Kontakt mehr möglich ist.
Eine sichere Kontaktgabe wird am besten durch Klemmen auf Anodisiergestelle aus halbhart gezogenem Draht- oder Flachmaterial oder durch Aufschieben auf konische Dorne erreicht. Als Gestellwerkstoff wird Reinaluminium, AlMg3 oder AlMgSi1, verwendet. Die Kontakte sind bei den Werkstücken an Stellen anzubringen, die beim späteren Einsatz, besonders bei erfolgtem Einfärben, nicht sichtbar sind und keiner Beanspruchung unterliegen. Das Anordnen der Werkstücke am Anodisiergestell muß so erfolgen, daß das bei der Oxydation entstehende Gas und die Druckluft zur Elektrolytbewegung ungehindert entweichen können.
Da die aus Aluminium bestehenden Gestelle mitoxydieren, müssen sie vor jedem Benutzen ganz oder zumindest an den Kontaktstellen von der elektrisch isolierenden Oxidschicht befreit werden. Dies geschieht durch Abbeizen in heißen Alkalilösungen. Um das Anodisiergestell nicht unnötig zu schwächen, soll nur so lange gebeizt werden, bis die Oxidschicht vollständig abgelöst ist. Dies ist an einer gleichmäßigen Gasentwicklung zu erkennen.

Eine Oxidschichtbildung auf den Anodisiergestellen wird beim Einsatz von Titan als Gestell- und Kontaktwerkstoff vermieden.

■ Vorbehandlung

Für ein ordnungsgemäßes Anodisieren muß wie bei jedem Oberflächenbehandlungsverfahren das Grundmaterial oxid- und fettfrei sein. Aluminium kann aufgrund seines amphoteren Charakters in sauren oder alkalischen Lösungen gebeizt werden (s. Abschn. 5.2.2.7.). Der Vorzug wird hierbei den alkalischen Lösungen gegeben. Die Konzentration der gebräuchlichen Beizlösungen an Alkalihydroxid variiert zwischen 30 bis 200 g/l. Bei Temperaturen von 60 bis 90 °C schwankt die Expositionszeit in Abhängigkeit von der Dicke der zu entfernenden oxidischen Verunreinigungen zwischen 10 bis 60 Sekunden. Bei rohen Gußstücken kann die Beizdauer bis zu 3 Minuten betragen. Damit ein gleichmäßiger Angriff der Beizlösung erfolgen kann, sind die Werkstücke vorher in organischen Lösemitteln (z. B. Perchlorethylen) oder in alkalischen Reinigungslösungen zu entfetten. Das mechanische Polieren von Aluminium darf nur mit weißen Polierpasten erfolgen, da im Metall zurückbleibende Reste anderer Pasten zur Verfärbung der Oxidschicht führen können.

■ Nachbehandlung

Nach dem Oxydieren müssen die Werkstücke gründlich in fließendem Wasser gespült werden, da der in den Poren der Oxidschicht noch vorhandene Elektrolyt nur langsam herausdiffundiert. Ein längeres Verweilen im Spülbehälter begünstigt diesen Vorgang.
Stark poröse Werkstücke und solche mit Falzen oder Nietverbindungen sind, um ein späteres Ausblühen des Anodisierelektrolyts zu vermeiden, in eine 30%ige Salpetersäurelösung 10 bis 20 Sekunden zu tauchen. Anschließend sind sie nochmals in kaltem fließendem Wasser zu spülen.
Die weitere Nachbehandlung richtet sich nach dem Zweck der erzeugten Oxidschicht. Für technische Anwendungen und zur Gewährleistung des Korrosionsschutzes werden die Oxidschichten nach dem Spülen sofort nachverdichtet. Sollen bei Oxidschichten, die nach dem GS-Verfahren erzeugt worden sind, besondere dekorative Effekte erzielt werden, so können sie vor dem Nachverdichten in anorganischen oder organischen Färbelösungen eingefärbt werden. Diese Färbungen der Oxidschichten durch Aufnahme löslicher organischer Farbstoffe oder durch Einlagerung farbiger anorganischer Pigmente beruhen auf der Porosität und Aufsaugfähigkeit der Oxidschichten und werden deshalb als Adsorptionsfärbungen bezeichnet. Dieses Färbeverfahren wird z. B. in großem Maß in der Bijouterie- und Schmuckwarenindustrie, für Haushaltgegenstände, für Fenstereinfassungen, Beschläge und zur Serienkennzeichnung von Bauteilen eingesetzt.

Die Farbintensität ist abhängig von

- der Konzentration der Farbstofflösung,
- der Tauchzeit,
- dem Grundmaterial,
- der Dicke und Porosität der Oxidschicht.

Mit organischen Farbstoffen gefärbte Oxidschichten weisen im allgemeinen eine geringe Lichtbeständigkeit auf. Eine gute Lichtbeständigkeit wird durch anorganische Pigmente erreicht. So lassen sich z. B. mit Eisenammoniumoxalat Goldtöne erzeugen, die sich in der Innen- und Außenarchitektur bewährt haben. Helle und klare Farbtöne sind nur bei kupferfreien Legierungen zu erzielen. Oxidschichten auf kupfer- und siliziumhaltigen Legierungen ergeben aufgrund ihrer dunklen Eigenfärbung Mischfarbtöne. Für tiefe Schwarzfärbungen ist bei Reinaluminium und Aluminiumlegierungen eine Oxydationszeit von 40 bis 60 min erforderlich (Mindestschichtdicke 20 µm). Die qualitativ besten Färbungen werden erreicht, wenn die Oxidschicht ohne Zwischentrocknen sofort nach dem Spülen in die Färbelösung getaucht wird.
Die Arbeitstemperatur organischer Färbelösungen liegt zwischen 55 bis 60 °C, Goldfärbungen werden bei 80 °C erzielt. Zum Erreichen der Griffestigkeit und Korrosionsbeständigkeit müssen auch gefärbte Oxidschichten nachverdichtet werden.
Die am meisten angewandte Verdichtung besteht in der Behandlung der oxydierten Teile in siedendem, enthärtetem oder entionisiertem Wasser (Heißwassersealing). Dieses Nachverdichtungsverfahren ist für gefärbte und ungefärbte Schichten anwendbar. Das Verdichten in Nickel- oder Kobaltazetatlösungen kann nur bei ungefärbten oder im Goldton eingefärbten Oxidschichten eingesetzt werden. Nachverdichtungslösungen, die Kaliumdichromat enthalten, erzeugen eine intensive gelblichgrüne Färbung.
Beim Verdichten in siedendem Wasser, Wasserdampf und in heißen Metallsalzlösungen bildet sich auf der Oxidschicht ein Belag aus, der den dekorativen Effekt beeinträchtigt. Für das belagfreie Verdichten haben sich Lösungen bewährt, die einen komplexbildenden organischen Bestandteil und eine Puffersubstanz enthalten. Derartige Lösungen ergeben außerdem einen verbesserten Korrosionsschutz. Die gewünschten Ergebnisse werden jedoch nur bei Einhalten des pH-Bereiches von 5,5 bis 6,0, Temperaturen von 98 bis 100 °C und der maximal zulässigen Durchsatzmenge erreicht.
An Stelle der genannten Nachverdichtungsverfahren lassen sich die Poren der Oxidschichten zur Verbesserung des Korrosionsschutzes für technische Zwecke auch durch Imprägnieren mit Wachsen, Ölen oder Lacken abdichten.

■ Oxydieren von Kleinteilen

Kleinteile, wie Schrauben, Nieten, Bolzen oder Stanzteile, können in perforierten Behältnissen fest aneinandergepreßt anodisiert werden. Eine un-

zulässige Elektrolyterwärmung muß durch kontinuierlichen Elektrolytaustausch verhindert werden (Umpumpen).
Die Oxydation läßt sich nur an kompakten, möglichst zylindrischen Teilen ausführen. Kleinteile mit geringer Wanddicke oder planen Flächen (z. B. dünnwandige Hülsen bzw. Unterlegscheiben) sind ungeeignet.
Bei der Kleinteiloxydation ist mit 2 bis 10% Nacharbeit zu rechnen. Der Arbeitsgang des Einfärbens wird hier zur Kontrolle durchgeführt. Alle nichtoxydierten Teile können leicht aussortiert werden.

■ Hartanodisieren

Harte und dicke Oxidschichten sind mit dem GS-Verfahren in einem Elektrolyt geringerer Konzentration bei niedrigen Temperaturen zu erreichen.

In dem Temperaturbereich von -5 bis +5 °C lassen sich bei einer anodischen Stromdichte von 2 bis 6 A/dm^2 und einer Schwefelsäurekonzentration von 10 bis 20% Oxidschichten bis zu 100 µm erreichen. Das Schichtdickenwachstum beträgt 1 µm/min bei einer Stromdichte von 3 A/dm^2 und ist von der Legierung abhängig. Für dieses Verfahren werden Spannungen von 60 bis 80 V benötigt, da die Leitfähigkeit des Elektrolyts bei niedrigen Temperaturen gering ist und der elektrische Widerstand der Oxidschicht während des Anodisiervorgangs zunimmt. Niedrige Arbeitstemperaturen können nur durch aufwendige Kühlaggregate erreicht werden. Das Verfahren ist anwendbar für Werkstücke, die bei einem geringen Eigengewicht eine hohe Verschleißfestigkeit aufweisen sollen (z. B. Kolben von Verbrennungsmotoren).

■ Wartung und Regenerierung

Durch die rücklösende Wirkung der Schwefelsäure auf das ausgebildete Aluminiumoxid reichert sich der Elektrolyt mit Aluminiumsulfat an. Steigt der Aluminiumgehalt auf 25 bis 30 g/l, treten Anfressungen an den Werkstücken auf. Eine regelmäßige analytische Überwachung des Schwefelsäure- und Aluminiumsulfatgehaltes ist notwendig.
Infolge Veränderung der Leitfähigkeit des Elektrolyts durch Aluminiumanreicherungen ist täglich vor Arbeitsbeginn die zum Erreichen einer Stromdichte von 1,5 A/dm^2 notwendige Arbeitsspannung empirisch zu ermitteln. Zu diesem Zweck hängt man ein Aluminiumblech bestimmter Größe ein, multipliziert die Oberfläche (dm^2) mit der Stromdichte 1,5 A/dm^2 und stellt die sich daraus ergebende Stromstärke ein. Die dazu benötigte Spannung gilt als Arbeitsspannung für die betreffende Aluminiumsorte.
Die Leitungsarmaturen der Aloxydanlage sind regelmäßig zu reinigen, die Katoden täglich abzuwaschen und wöchentlich zu beizen.
Die Kontrolle der Färbelösungen erstreckt sich auf die Messung des pH-Wertes. Läßt die Wirkung der Färbe- und Verdichtungslösungen nach, ist entsprechend den Regeneriervorschriften der Hersteller zu verfahren.

7.1.2.5. Oxydieren nach dem GSX-Verfahren

Durch den Zusatz von Oxalsäure stellt der GSX-Elektrolyt eine Modifikation des GS-Verfahrens dar. Die damit erzeugten Schichten sind feinporiger, besitzen eine größere Härte und eine geringere Verschleißfestigkeit. Die Farbaufnahme erfolgt langsamer, Farbabstufungen lassen sich leichter erzielen. Oxidschichten aus dem GSX-Elektrolyt eignen sich vorzugsweise für elektrolytische Färbeverfahren.

■ Beispiel eines Elektrolyts für das Oxydieren von Aluminium nach dem GSX-Verfahren

Zusammensetzung		
Schwefelsäure	H_2SO_4 (ϱ= 1,84 g/cm^3)	150 g/l
Oxalsäure	$(COOH)_2$	20 g/l
Arbeitsbedingungen		
Dichte bei 20 °C		1,10 g/cm^3
Temperatur		18 ... 25 °C
Stromdichte		1,5... 2 A/dm^2
Spannung je nach Legierung		12 ... 24 V
Schaltung der Werkstücke		anodisch
Schichtwachstum		1 µm in 2...3 min
Bewegung		mit Druckluft
Katoden		Aluminiumkatoden nach TGL 10264
Oberflächenverhältnis Anode : Katode		1 : 1
Analysensollwerte:		
Schwefelsäure		130 ...150 g/l
Oxalsäure		15 ... 20 g/l
Aluminium		0 ... 12 g/l

Die geringere rücklösende Wirkung des GSX-Elektrolyts auf die Oxidschicht bewirkt ein langsameres Anreichern des Aluminiumgehalts und ergibt deshalb eine längere Standzeit als beim GS-Elektrolyt.

7.1.2.6. Sonstige Anodisierverfahren

Verfahren zum Erzeugen von Oxidschichten mit Eigenfärbung

- enthalten organische Säuren, z. B. Oxalsäure, Maleinsäure, Sulfosalizylsäure, Naphthalindisulfonsäure,
- arbeiten mit hohen Spannungen bei Gleich- oder Wechselstrom,
- erfordern Aluminiumlegierungen, deren Verunreinigungen in engen Grenzen liegen,
- erfordern einen hohen Aufwand an analytischer Überwachung und Wartung.

Mit diesen Verfahren lassen sich Farbtöne von gold über bronze bis schwarz erzeugen. Durch Zusätze anorganischer Substanzen, z. B. Molybdate, Vanadate usw., werden blaue und grüne Tönungen erzielt. Diese eigengefärbten Oxidschichten sind lichtbeständiger und härter als Oxidschichten nach dem GS-Verfahren. Da der Aluminiumgehalt der meisten Elektrolyte bestimmte Mengen nicht überschreiten darf, ist er kontinuierlich über Kationenaustauscher zu reduzieren.
Undurchsichtige, weißgraue Oxidschichten mit porzellanähnlichem Aussehen lassen sich mit dem EMATAL-Verfahren erreichen. Dieser Effekt entsteht dadurch, daß Titanoxid während der anodischen Oxydation in die Oxidschicht eingelagert wird.
Opake Oxidschichten entstehen in chromsäurehaltigen Elektrolyten. Verschleißfestigkeit, Härte und Einfärbbarkeit der Schichten sind geringer als die aus GS-Elektrolyten.
Bei der anodischen Oxydation von Aluminiumwerkstoffen unter Funkenentladung muß ein aus Sauerstoff bestehender Gasfilm stationär an der Anode ausgebildet sein und ein hohes Potential vorliegen, um eine elektrische Entladung zu erreichen. Zwischen der Phasengrenze Elektrolyt/Gasfilm bildet sich zur Anode gerichtet ein Entladungskanal, durch den die Oberfläche punktförmig oxydiert wird. Die nächste Entladung erfolgt auf einer benachbarten, nicht oxydierten Stelle. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis die gesamte Oberfläche oxydiert ist, wobei ein Leuchten des Gases durch Ionisation von Teilchen und akustische Effekte (Knattern) auftreten.
Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß auch auf kompliziert geformten Teilen gleichmäßige und dichte Aluminiumoxidschichten erzeugt werden können, die eine gute Isolationswirkung haben. Die Oxidschichten bilden sich in wäßrigen, anorganischen Salzlösungen bei einer Arbeitsspannung von 100 bis 200 V. Bedingt durch den anlagentechnischen Aufwand wird dieses Verfahren nur für spezielle Anwendungsfälle eingesetzt.

7.1.2.7. Elektrolytische Färbeverfahren

Der steigende Bedarf an lichtechten Färbungen besonders für Fassadenelemente führte zur Entwicklung der zweistufigen elektrolytischen Färbeverfahren.
Als erste Stufe wird eine Oxidschicht im GSX-Elektrolyten erzeugt, wobei auf eine exakte Einhaltung der Anodisierbedingungen und der vorgeschriebenen Schichtdicke zu achten ist. In der zweiten Stufe bilden sich aus Metallsalzlösungen, die z. B. Zinn-, Zink-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- oder Silberionen enthalten, unter Wechselspannungen von 12 bis 30 V licht- und witterungsbeständige Farbtöne. Zur Stabilisierung enthalten diese Lösungen organische Komplexbildner, z. B. Karbon- oder Sulfonsäuren.

In Abhängigkeit der Färbebedingungen (z. B. Expositionszeit, Temperatur und Wechselspannung) sowie der eingesetzten Metallsalze können Farbabstufungen von Neusilber über verschiedene Bronze- und Kupfertöne bis zu tiefen Schwarzfärbungen erzielt werden. Zum Erreichen reproduzierbarer Farbtöne sind für das exakte Einhalten der Anodisier- und Färbebedingungen elektronische Steuer- und Regeleinrichtungen fest und abblendungsfrei zu kontaktieren. Zum Vermeiden von helleren Farbtönungen um Bohrungen sind diese mit Plastestopfen zu verschließen.
Elektrolytisch gefärbte Oxidschichten sind nach sorgfältigem Spülen zu verdichten. Da elektrolytisch gefärbtes Aluminium vorwiegend in der Außenatmosphäre eingesetzt wird, empfiehlt sich die Anwendung der belagfreien Verdichtung, um die Korrosions- bzw. Witterungsbeständigkeit der Teile zu erhöhen.

7.1.2.8. Oxydieren in Phosphorsäurelösung

Beim Oxydieren in verdünnter Phosphorsäure werden großporige Oxidschichten erzeugt, die einen ausgezeichneten Haftgrund für elektrolytisch abzuscheidende Metallschichten ergeben. Rein- und Reinstaluminium können nach diesem Verfahren nicht behandelt werden. Die Legierungen AlMg3, AlMg5 und AlMg3Si lassen sich nach einer anodischen Oxydation mit 1,4 bis 1,8 A/dm^2 in einer Phosphorsäurelösung von 350 g/l H_3PO_4 gut galvanisieren.

7.2. Phosphatieren

Mit Phosphatieren wird das Erzeugen metallphosphathaltiger Schutzschichten auf Metallen, insbesondere auf Eisen, Zink und Aluminium, bezeichnet. Diese Phosphatschichten finden Anwendung

- als Korrosionsschutz in Verbindung mit Ölen, Fetten, Wachsen und anderen Imprägniermitteln,
- als Haftgrund für Farben und Lacke, z. B. im Karosserie- und Fahrzeugbau,
- zur elektrischen Isolation,
- beim Ziehen und Kaltfließpressen in Verbindung mit Schmiermitteln und zur Verbesserung der Einlauf- und Gleiteigenschaften bei Zahnradgetrieben, Kolbenringen, Nockenwellen und ähnlichen Maschinenteilen.

7.2.1. Schichtbildung

Wird Eisen in verdünnte Phosphorsäure eingebracht, bildet sich durch den Beizangriff der Säure auf das Eisen zunächst eine Lösung von primärem Eisenphosphat in überschüssiger freier Phosphorsäure, während gleichzeitig gasförmiger Wasserstoff entweicht.
Diese Startreaktion läuft nach folgender Gleichung ab:

$$Fe + 2\ H_3PO_4 \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ H_2PO_4^- + H_2\uparrow$$

Im gleichen Maße, wie sich das primäre Eisenphosphat in der Phosphorsäurelösung anreichert, scheiden sich unlösliche, sekundäre und tertiäre Eisenphosphate auf der Metalloberfläche ab. Da durch den Beizangriff der Säure auf das Eisen in überschüssiger Phosphorsäurelösung die Sättigungsgrenze für das Ausfällen der unlöslichen Eisenphosphate nur langsam erreicht wird, verläuft in reinen Phosphorsäurelösungen das Phosphatieren verzögert und unvollständig als nichtschichtbildende Phosphatierung.
Der Vorgang läuft schneller ab, wenn einer Phosphorsäurelösung lösliche primäre Metallphosphate in Form von zweiwertigen Zink- und Manganphosphaten zugesetzt werden. Wird eine im Gleichgewicht befindliche Metallphosphatlösung Eisen eingetaucht, so läuft eine Korrosionsreaktion ab, wobei an der Grenzfläche Metall/Lösung eine Verarmung an Wasserstoffionen eintritt. Auf diese Störung des Gleichgewichtes reagiert das System durch Umsetzung von primärem Zinkphosphat in schwerlösliches tertiäres Zinkphosphat und Rückbildung von H-Ionen. Diese Schichtbildungsreaktion läuft wie folgt ab:

$$3\ Zn(H_2PO_4)_2 + 2\ Fe \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2\downarrow + 2\ Fe(H_2PO_4)_2 + 2\ H_2\uparrow$$

Zinkphosphat kristallisiert auf dem behandelten Metall aus und ergibt eine schichtbildende Phosphatierung. Der Schichtbildungsvorgang ist beendet, wenn die Metalloberfläche mit der Phosphatschicht bedeckt ist. Das Ende der sichtbaren Wasserstoffentwicklung ist kein zuverlässiges Kennzeichen für eine abgeschlossene Deckschichtbildung, da in Phosphatierlösungen mit Oxydationsmitteln der Wasserstoff im Stadium seines Entste-

hens oxydiert wird. Das in Lösung gegangene zweiwertige Eisen reichert sich in Form von Eisen(II)-phosphaten in der Lösung an und scheidet sich besonders bei höheren Temperaturen zum Teil in der Phosphatschicht mit ab. Durch Verwendung von Oxydationsmitteln in der Phosphatierlösung, z. B. Nitrite, Nitrate, Chlorate, läßt sich das zweiwertige Eisen in dreiwertiges überführen und damit als schwerlösliches Eisen(III)-phosphat aus der Lösung ausfällen.
Der in Phosphatierlösungen mit Oxydationsmitteln eingestellte Eisengehalt bleibt konstant.

7.2.2. Eigenschaften der Phosphatschichten

Die Dicke, die Struktur und die Wachstumsgeschwindigkeit der Phosphatschicht werden durch die Zusammensetzung der Lösung, die Arbeitstemperatur und die Behandlungszeit beeinflußt. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Kristallgröße zu.
Die Phosphatschichten besitzen in Abhängigkeit vom Verfahren eine hell- bis dunkelgraue Färbung. Die Haftfestigkeit der Phosphatschicht ist gut. Beim Verformen reißt die kristalline Schicht auf, ohne jedoch vom Grundwerkstoff abzublättern. Phosphatschichten sind in Wasser unlöslich, lösen sich jedoch in wäßrigen Lösungen starker Säuren. In Alkalien sind Manganphosphatschichten im Gegensatz zu Zinkphosphatschichten beständig. Phosphatschichten sind bis 200 °C dauerbelastbar.
Die Phosphatschichten bestehen zu 95 bis 98 % aus sekundären und tertiären Zink- oder Manganphosphaten und aus 2 bis 5 % Eisenphosphat. Obwohl die Schicht fest mit dem Grundwerkstoff verwachsen ist, enthält sie noch zahlreiche Poren und Hohlräume. Die freie und damit ungeschützte Oberfläche wird mit 0,1 bis 1,0 % bezogen auf die phosphatierte Gesamtfläche angegeben. Damit ist die ungeschützte Metalloberfläche noch so groß, daß durch die Phosphatschicht allein kein verläßlicher Korrosionsschutz erreicht wird. Deshalb müssen Phosphatschichten unmittelbar nach dem Phosphatieren und Trocknen nachbehandelt werden. Die Porigkeit und Oberflächenrauhigkeit der Phosphatschichten ist andererseits der Grund für das gute Adsorptionsvermögen der Schichten zur Aufnahme von Fetten, Ölen und Wachsen.
Die Größen der Kristallite betragen bei dünnen, feinkristallinen Schichten etwa 1 µm, während sie bei grobkristallinen Phosphatschichten auf 80 bis 100 µm ansteigen können. Die Rauhtiefe der Schicht kann in Abhängigkeit von der Art der Phosphatierlösung und den Arbeitsbedingungen in den Grenzen von 0,5 bis 40 µm schwanken. Sie wird außerdem noch von der Oberflächenrauheit des Grundwerkstoffes beeinflußt. Phosphatschichten aus Kaltphosphatlösungen sind feinkristalliner und heller als die aus Heißphosphatierlösungen.

7.2.3. Phosphatierverfahren

Das Phosphatieren erfolgt sowohl bei den nichtschichtbildenden als auch bei den schichtbildenden Phosphatiermitteln in Tauch-, Spritz- oder Sprühverfahren.

Nach der Arbeitstemperatur der Lösung werden unterschieden:

- Heißphosphatieren $> 90^{\circ}C$,
- Warmphosphatieren $50...80^{\circ}C$,
- Kaltphosphatieren $< 40^{\circ}C$.

Für stärkere Phosphatschichten bis zu 50 mg/m^2, die besonders bei anschließender schwerer Kaltverformung eingesetzt werden, ist die Anwendung von Heißphosphatierverfahren zu empfehlen.

Mit Warmphosphatierverfahren können Phosphatschichten bis zu 15 mg/m^2 erzeugt werden, die als Korrosionsschutz, zur Vorbehandlung bei verschiedenen Beschichtungsverfahren, zur elektrischen Isolation und für die mittlere Kaltverformung Anwendung finden.

Kaltphosphatierlösungen werden dort eingesetzt, wo es nicht möglich oder unökonomisch ist, die Phosphatierungsbehälter zu beheizen, oder die Auslastung der Phosphatierungsanlage lange Expositionszeiten zuläßt. Es können damit Energie eingespart, das Behältermaterial geschont, Dampfentwicklung und Verkrustungen vermieden werden.

Die Expositionszeiten für die Erzeugung der geforderten Schichtdicken sind bei den Phosphatierverfahren abhängig von:

- dem Verhältnis freier zu gebundener Phosphorsäure (Phosphate),
- der Temperatur der Lösung,
- der Art des Phosphatierungsvorganges (Tauchen, Spritzen, Sprühen),
- dem Zusatz verschiedener Beschleunigersysteme, bestehend aus Nitraten, Nitriten, Chloraten, Fluoriden bzw. organischen Stickstoffverbindungen.

Um eine gute Haftfestigkeit der Phosphatschichten zu gewährleisten, muß ein metallisch sauberes Grundmaterial vorliegen.
Die Phosphatierung verlangt in den Vorbehandlungsstufen Reinigen, Beizen, Entfetten, Entrosten und Spülen größte Sorgfalt. Um nachteilige Auswirkungen auf die Phosphatschichtausbildung auszuschließen, sind nur aufeinander abgestimmte Produkte einzusetzen.

Für spezielle Anwendungszwecke lassen sich Phosphatiermittel auf der Basis von Alkaliphosphaten für eine schwachsaure Reinigung und anschließende Phosphatierung einsetzen.

Auf der Grundlage organischer halogenkohlenwasserstofffreier Lösungsmittel, Phosphorsäure und organischer Filmbildner wurden Phosphatierungsmittel entwickelt, die die Arbeitsgänge Entfetten, Phosphatieren und Versiegeln mit einem anstrichstoffähnlichen Schutzfilm vereinigen.

Für die Wartung und Regenerierung der Phosphatierlösungen ist die Kontrolle der Phosphorsäurekonzentration notwendig.
Die Kontrolle der Phosphatierlösung erfolgt nach einer vom Hersteller festgelegten Punktzahl.
Die Punktzahl kennzeichnet den Säuregehalt und entspricht dem Verbrauch von N/10-NaOH-Lösung in ml beim Titrieren

7.3. Oxydieren von Stahl

7.3.1. Grundlagen

Beim Blau- oder Schwarzfärben von Stahl durch Oxydieren entstehen poröse Schichten, die auch bei zusätzlicher Nachbehandlung mit Ölen oder Fetten nur bedingt vor Korrosion schützen.
Die chemische Oxydation von Stahl kann in konzentrierten alkalischen Salzlösungen oder in Salzschmelzen ausgeführt werden. Die Oxidschichten bestehen aus Eisen(II, III)-oxid (Fe_3O_4), besitzen eine gute Haftfestigkeit und erreichen eine Dicke von 0,45 bis 1 µm. Die Schichtbildung hört auf, sobald das Werkstück vollständig mit der Oxidschicht bedeckt ist.
Je nach Zusammensetzung der Oxydationslösungen können braune, stahlblaue oder schwarze Farbtöne erreicht werden.
Das Oxydieren (Brünieren) von Stahlteilen wird besonders für Kleinteile in der Stahlwarenindustrie, im Maschinenbau und in der optischen Industrie eingesetzt, für die nur ein temporärer Korrosionsschutz gefordert wird oder für die eine tägliche Pflege möglich ist.
Voraussetzung für eine einwandfreie Schwarzoxydation ist wie beim Galvanisieren eine sorgfältige Vorbehandlung der Metalloberfläche. Der dekorative Eindruck des oxydierten Teiles wird maßgeblich von den mechanischen oder chemischen Vorbehandlungsverfahren (z. B. Schleifen, Bürsten, Polieren, Kratzen, Mattschlagen, Strahlen, Beizen usw.) beeinflußt.

7.3.2. Oxydieren in alkalischen Salzlösungen

Alkalische Salzlösungen zum Schwarzoxydieren von Stahl bestehen aus Mischungen von Natriumhydroxid, Natriumnitrat, Natriumnitrit und Natriumphosphat. Als Oxydationsmittel werden darüber hinaus noch Permanganate, Peroxide, Dichromate oder Chlorate verwendet.

■ Beispiel einer Schwarzoxydationslösung für Stahl

Zusammensetzung			
Natriumhydroxid	$NaOH$	585	g/l
Natriumnitrit	$NaNO_2$	135	g/l
Dinatriumhydrogenphosphat	$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$	80	g/l
Arbeitsbedingungen			
Dichte bei 20 °C		1,52	g/cm^3
bei 140 °C		1,44	g/cm^3
Temperatur		135...145	°C
Tauchzeit		5... 20	min

Bei allen Schwarzoxydationslösungen ist das Überwachen der Arbeitstemperatur und der davon abhängigen Konzentration der Lösung für den Ausfall einer gleichmäßigen Schwarzfärbung von entscheidender Bedeutung.
gleichmäßigen Schwarzfärbung von entscheidender Bedeutung.
Beim Auflösen von natriumhydroxidhaltigen Salzgemischen findet aufgrund der hygroskopischen Wirkung des Natriumhydroxids eine starke Erwärmung der Lösung statt. Das präparierte Salzgemisch darf nur in kleinen Mengen und unter ständigem Rühren dem Wasser zugegeben werden. Zusätzliches Erwärmen ist unzulässig. Das Salzgemisch darf nicht mit einem Mal in den Behälter geschüttet oder dem Selbstauflösen überlassen werden. Bei ungenügendem Durchmischen während des Lösungsvorganges können sich am Behälterboden stark konzentrierte, überhitzte Lösungsschichten ausbilden, die bei weiterem Umrühren zum Herausschleudern der heißen, stark ätzenden Lösung führen können.
Die Schwarzoxydation erfordert wie alle Oberflächenschutzverfahren eine metallisch reine, fettfreie Oberfläche. Zum Erzielen glänzender Oxidschichten müssen die Stahlteile vor dem Oxydieren geschliffen und poliert werden.
Die meisten Schwarzoxydationslösungen für Stahl sieden im Temperaturbereich von 135 bis 145 °C. Da die Siedetemperatur der Oxydationslösung von ihrer Konzentration abhängt, ist die Arbeitstemperatur ein Maßstab für die richtige Salzkonzentration der Lösung. Siedet die Salzlösung bereits

unter 135 °C, so ist die Lösung zu dünn, färbt unvollständig und zu langsam. Zur Korrektur kann entweder das überschüssige Wasser durch Kochen verdampft oder präpariertes Salz zugesetzt werden. Liegt die Siedetemperatur über 145 °C, ist die Oxydationslösung vorsichtig mit Wasser zu verdünnen.
Die vorbehandelten und in heißem Wasser vorgewärmten Teile werden 5 bis 20 Minuten, in Sonderfällen bis 60 Minuten, in der siedenden Salzlösung oxydiert. Die Teile werden je nach Form und Größe an Stahlgestellen oder in Körben aus Drahtgeflecht behandelt. Während des Oxydierens sind die Teile in der Lösung zu bewegen, um anhaftende Luftblasen zu entfernen. Die Tauchzeit ist vom Werkstoff und von der Art der Teile abhängig. Gehärtete Teile oder Werkstücke mit großer Masse und damit großer Wärmeaufnahme erfordern eine längere Tauchzeit. Hochlegierte Stähle lassen sich meist nur ungleichmäßig oder gar nicht färben. Ein Beizen in Schwefelsäure 1 : 5 oder in 5- bis 10%iger Flußsäure führt nach einem nochmaligen Oxydieren dann meist zur gewünschten Schwarzoxydation des Stahlteiles.

Verbesserte Arbeitsergebnisse werden mit dem Zwei- oder Dreistufenverfahren erzielt. Die einzelnen Lösungen enthalten ausschließlich Natriumhydroxid, Natriumnitrit und Natriumphosphat. Die Arbeitstemperaturen liegen zwischen 125 bis 165 °C, wobei die erste Oxydationslösung die niedrigste und die letzte die höchste Temperatur besitzt.
Anschließend sind die oxydierten und getrockneten Teile zum Erreichen eines temporären Korrosionsschutzes mit säurefreiem Öl oder Fett zu imprägnieren.

7.3.3. Oxydieren in alkalischen Salzschmelzen

Die Oxydation von Stahl kann auch in Salzschmelzen vorgenommen werden, die zumeist aus Natriumnitrit und Natriumnitrat oder Natriumnitrat und Natriumhydroxid bestehen. In 200 bis 350 °C heißen Salzschmelzen werden Blau- und Braunfärbungen erreicht. Bei Temperaturen von 350 bis 600 °C lassen sich in den gleichen Salzschmelzen festhaftende Schwarzfärbungen herstellen. Nach dem Oxydieren und Trocknen erfolgt die Nachbehandlung mit säurefreiem Öl oder Fett.
Salzschmelzen werden insbesondere für das Blau- und Schwarzfärben von Kleinteilen der Eisenwarenindustrie eingesetzt. Grauguß, Temperguß, Chromnickelstähle und federnde Stahlteile können in Salzschmelzen nicht gefärbt werden. Hohlkörper und geschlossene Körper dürfen wegen Explosionsgefahr nicht in Salzschmelzen eingebracht werden.

7.4. Chromatieren

7.4.1. Grundlagen

Chromatieren ist ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren, mit dem aus chromathaltigen Lösungen anorganische Deckschichten auf Metalloberflächen durch Tauchen, Spritzen oder Streichen erzeugt werden. Dabei tritt durch die chemische Reaktion zwischen dem Grundmetall und der Chromatierlösung eine Umwandlung der Oberfläche ein. Aufgrund ihrer Reaktionsfähigkeit mit Chromaten eignen sich für dieses Verfahren Aluminium, Magnesium, Zink, Kadmium, Silber sowie deren Legierungen.
Chromatschichten verbessern die Korrosions- und Anlaufbeständigkeit sowie die Haftfestigkeit von Farbanstrichen auf Metalloberflächen. Frisch erzeugte Chromatschichten lassen sich aufgrund ihrer Adsorptionsfähigkeit mit organischen Farbstoffen einfärben. Je reiner das Grundmaterial ist, um so gleichmäßiger bilden sich die Chromatschichten aus. Deshalb lassen sich elektrolytisch erzeugte Metallschichten gut chromatieren.
Die Chromatierlösungen enthalten neben sechs- und dreiwertigen Chromverbindungen spezielle Zusätze

- zum Stabilisieren und Einstellen des pH-Wertes,
- zur Erleichterung des Schichtaufbaus,
- zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Schicht.

Als besonders wirksam haben sich dabei Sulfate, Nitrate, Fluoride, Azetate, Phosphate und Formiate gezeigt.
Je nach Zusammensetzung der Chromatierlösung und der Behandlungsbedingungen zeigen die Schichten charakteristische Farbtöne.
In der Reihenfolge der Farbtöne farblos oder transparent, blau, gelb oder gelbirisierend und oliv wird gleichzeitig das Ansteigen der Schichtdicke und damit die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erfaßt. Ausnahmen bilden grün- bzw. schwarzchromatierte Schichten, die durch Einlagerungen von Metallverbindungen eine geringere Korrosionsbeständigkeit als gelbchromatierte Schichten aufweisen.
Die durchschnittliche Schichtdicke transparenter Schichten liegt bei 0,01 µm und erhöht sich für olivfarbige Schichten bis zu 1 µm. Eine quantitative Aussage zur Schichtdicke ist durch Wägemethoden und Angabe der Chromatschicht in Masse/Flächeneinheit üblich. Sie beträgt bei transparenten Schichten 0,03 g/m^2 und steigt bei olivfarbigen Schichten auf 3 g/m^2.

7.4.2. Schichtbildung

Ein wichtiger Faktor für das Bilden der Chromatschicht ist der pH-Wert der Chromatierlösung. Außer für das amphotere Aluminium, das sowohl in sauren als auch in alkalischen Lösungen chromatiert werden kann, kommen

meist nur saure Lösungen mit pH-Werten zwischen 1 und 4 zur Anwendung. Das Aktivieren der Metalloberfläche durch die Chromatlösung und das Entstehen von reaktionsfähigen Metallionen wird als Startreaktion der Schichtbildung bezeichnet. Bei diesem Vorgang werden je nach Art der Lösung und des Grundmetalls etwa 0,5 bis 1 µm der Metalloberfläche abgelöst.
Durch Erniedrigen des pH-Werts in sauren Lösungen ergibt sich ein erhöhter Metallabtrag. Das führt bei einer geeigneten Zusammensetzung der Lösung zu einem zusätzlichen Glänzen der Oberfläche des Grundmaterials.

Für die Sekundärreaktion - die eigentliche Schutzschichtbildung - sind außer dem pH-Wert die Temperatur und Zusammensetzung der Lösung, die Tauchzeit und die Bewegung der Werkstücke von Bedeutung. Durch Ändern der einzelnen Parameter läßt sich die Schichtbildungsgeschwindigkeit beeinflussen, so daß Chromatierverfahren sehr variabel einsetzbar sind (z. B. in manuell bedienten Anlagen mit kurzen Tauchzeiten oder in automatisch betriebenen Anlagen mit längeren Aus- und Einfahrzeiten).
Die Schichtbildungsreaktionen verlaufen bei den einzelnen Metallen unterschiedlich. So entstehen z. B. beim Chromatieren von Aluminium über Aluminate Aluminiumoxid-Chromoxidschichten, während bei Zink die Schicht vorwiegend aus unlöslichen, basischen Chromaten, Chromhydroxid und Zinkchromat besteht, in die lösliche sechswertige Chromverbindungen eingelagert sind.

7.4.3. Eigenschaften der Chromatschichten

Chromatschichten sind nach ihrem Entstehen zunächst gelartig und gehen infolge Dehydratisierung in einen schwerlöslichen Zustand über. Das hat zur Folge, daß sie erst nach dem Trocknen genügend abriebfest sind. Die Trockentemperatur soll maximal 60 °C betragen. Erfolgt der Wasserentzug bei höherer Temperatur, besteht die Gefahr einer verstärkten Rißbildung in den Chromatschichten, wobei sich der Korrosionsschutzwert verschlechtert.
Chromatschichten lassen sich als Gerüst dreiwertiger Chromverbindungen auffassen, in das Chromate eingelagert sind. Diese Annahme wird durch die Möglichkeit, die Schichten zu bleichen, bestätigt. So kann das lösliche eingelagerte Chromat mit Wasser oder verdünnten Alkalien eluiert werden. Es bleibt eine schwach bläulich gefärbte Schicht zurück, die noch eine gewisse Schutzwirkung hat. Es wurde festgestellt, daß die schützende Wirkung der Chromatschichten nicht durch eine Passivierung der Oberfläche, sondern durch die Anwesenheit der löslichen Chromate begründet ist, die durch Einwirken der Luftfeuchte langsam aus dem Gitter ausgelaugt werden. Dabei ist es möglich, daß in feuchter Umgebung die ausgelaugten Chromate an anderen Stellen der Schicht, die durch Risse und Kratzer beschädigt

sind, erneut eine Chromatschicht bilden und damit ein "Selbstausheilen" der Schicht bewirken. Je mehr lösliche Chromate in der Schicht vorhanden sind, um so länger hält die Schutzwirkung an.
Die Farbintensität der Chromatschicht wird vom Verhältnis der sechswertigen zu den dreiwertigen Chromverbindungen bestimmt. Die Korrosionsbeständigkeit hängt vom Verfahren, vom Grundmaterial und vom Einsatzgebiet ab. Bei gelbchromatierten Zinkschichten liegt z. B. die Lebensdauer um etwa 40% höher als bei nichtchromatierten Zinkschichten gleicher Dicke.

Einen relativ guten Korrosionsschutz besitzen Chromatschichten bei Schwitzwasserbeanspruchung. Sie ermöglichen damit den Einsatz von Metallen, wie Zink, Kadmium und Aluminium, in feuchter Atmosphäre, ohne daß die Funktionsfähigkeit der Bauteile durch sofortiges Auftreten von Korrosionsprodukten eingeschränkt wird. Chromatschichten bilden auch einen Schutz gegen Schwefeldioxidverunreinigungen der Luft sowie gegen Exhalate von Plastwerkstoffen in der Elektroindustrie.

7.4.4. Chromatieren von Zink und Kadmium

Das Chromatieren elektrolytisch erzeugter Zink- und Kadmiumschichten nimmt ständig an Bedeutung zu. Chromatschichten gewährleisten die Erhöhung des Korrosionsschutzes, die Verbesserung der Beständigkeit des dekorativen Aussehens, die Sicherung der Griffestigkeit und Anlaufbeständigkeit bei der Weiterverarbeitung, bei Transport und Lagerung der Werkstücke. Außerdem bilden Chromatschichten einen guten Haftgrund für anschließende Anstrichsysteme.
Aufgrund des dadurch verbesserten Gebrauchswertes von Zink- und Kadmiumschichten wird das Chromatieren in staatlichen Standards verbindlich vorgeschrieben und gehört damit zum technologischen Arbeitsablauf.
Für geringe Beanspruchungen und dekorative Zwecke wird für Zinkschichten die Transparent- und in steigendem Maße die Blauchromatierung angewandt. Dabei werden ein- und mehrstufige Verfahren unterschieden. Bei den mehrstufigen Verfahren wird mit einem konzentrierten Gemisch aus Chromsäure und Schwefel- oder Salpetersäure eine gefärbte Schicht erzeugt, die einen Glanzeffekt aufweist. In der zweiten Stufe entsteht durch Auslaugen der Schicht mit Alkalien eine Blaufärbung. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß in kurzen Tauchzeiten von 10 Sekunden etwa 1 bis 2 µm Zink abgelöst werden, wobei durch die hohe Konzentration der Chromatierlösung erhebliche Ausschleppverluste und damit eine erhöhte Abwasserbelastung auftreten.

Die Nachteile des Verfahrens führten zur Entwicklung einstufiger Blauchromatierverfahren. Lösungen zum Blauchromatieren enthalten vorwiegend dreiwertige Chromsalze, geringe Mengen sechswertiger Chromverbindungen und Zusätze von Nitraten, Azetaten, Fluoriden bzw. Silicofluoriden. Die Schutzwirkung der Blauchromatierung hängt wesentlich von dem Verhältnis

Chrom(III)- zu Chrom(VI)-Verbindungen in der Lösung ab, wobei mit steigender Konzentration von Chrom(VI)-Verbindungen die Korrosionsbeständigkeit der Schichten zunimmt.
Zum Erreichen einer gleichmäßigen Blaufärbung sind jedoch der Konzentration sechswertiger Chromverbindungen in der Lösung Grenzen gesetzt. Um Korrosionsbeständigkeit und Blaufärbung zu verbessern, werden den Verfahrenslösungen korrosionsinhibierende Substanzen zugegeben. Außerdem sind die spezifischen technologischen Bedingungen, Wartungs- und Regenerierzyklen einzuhalten.
Einstufige Blauchromatierverfahren können sowohl in automatischen als auch manuell betriebenen Anlagen bei Tauchzeiten von 10 bis 60 s eingesetzt werden.
Da Chromatschichten auf Zinkoberflächen keinen geschlossenen Überzug bilden, beginnt die Korrosion zunächst an den Stellen, an denen die Zinkschicht freiliegt. Durch entstehende Korrosionsprodukte tritt eine Verminderung des Glanzgrades ein.
Zum Schließen der Poren und Risse werden teilweise Nachbehandlungsverfahren eingesetzt. Das geschieht z. B. durch Tauchen der chromatierten Teile in wasserlöslichen Klarlacken oder anderen wäßrigen Lösungen organischer bzw. anorganischer Verbindungen, die die Chromatschicht entweder flächenhaft bedecken oder nur in den Rissen und Poren wirksam werden.

Für Kadmium kommen Transparentchromatierlösungen auf Basis Chromsäure und Hydrogensulfat zum Einsatz.
Einen wesentlich besseren Schutz besonders für hohe Korrosionsbeanspruchungen bieten für beide Metalle gelbe bzw. gelbirisierende Schichten. Anstelle des klassischen CRONAK-Verfahrens mit 100 bis 200 g/l K_2CrO_7 und 5 bis 10 g/l H_2SO_4 werden heute verdünnte Lösungen, die 10 bis 20 g/l CrO_3 oder K_2CrO_7 enthalten, mit folgenden Vorteilen eingesetzt:

- Die geringeren Verschleppungsverluste sind abwassertechnisch besser beherrschbar.
- Bei Tauchzeiten bis 180 s können noch haftfeste Schichten erzielt werden.
- Tauchzeitunterschiede, die sich zwangsläufig an großen Gestellen in Automaten zwischen den oberen und unteren Teilen ergeben, wirken sich nicht in unterschiedlicher Farbintensität aus.

Anstelle von Schwefelsäure können auch Salpeter- bzw. Salzsäure oder deren Salze eingesetzt werden. Die Zusätze beeinflussen die Farbabstufungen der Schichten und sind in den handelsüblichen Chromatierlösungen dem Verwendungszweck und den zu chromatierenden Schichten angepaßt.
Olivchromatierungen werden besonders in der Geräte- und Militärtechnik eingesetzt, wo neben optischen Effekten eine hohe Korrosionsbeständigkeit gefordert wird. Die Chrom(VI)-konzentration in diesen Lösungen liegt

bei 20 bis 50 g/l CrO_3. Um Farbton und Korrosionsschutz konstant zu halten, müssen die für das jeweilige Verfahren festgelegten Bedingungen exakt eingehalten werden.
Schwarzchromatierte Zinkschichten enthalten neben unlöslichen basischen Chromsalzen und Zinkchromat noch Einlagerungen von Kupfer- und Silberverbindungen, die den dunklen Farbton verursachen. Die Qualität der Schwarzchromatisierung ist abhängig vom Verhältnis Chrom(VI)-ionen zu Kupfer- bzw. Silberionen und den Katalysatoranionen in der Lösung. Zum Erreichen eines tiefen Schwarztones sowie der Verbesserung der Griffestigkeit und des Korrosionsschutzes werden oft zweistufige Verfahren angewandt, wobei die zweite Stufe organische Farbstoffe enthalten kann.

Die Schwarzchromatierung wird für Zubehörteile der Heimelektronik und des Fahrzeugbaus sowie für Normteile und Modeartikel eingesetzt.

7.4.5. Chromatieren von Aluminium und seinen Legierungen

Beim Chromatieren von Aluminium in sauren Lösungen werden unterschieden:

- Schichten, die im wesentlichen aus Chromaten bestehen,
- hell- bis dunkelgrüne Schichten mit eingelagerten Phosphaten (Chromatier- und Phosphatiersystem).

Mit phosphatfreien Lösungen lassen sich bei kurzen Behandlungszeiten dünne, dichte, transparente bis gelblichirisierende Schichten erzeugen, die eine gute korrosionsschützende Wirkung aufweisen.
Chromatschichten auf Aluminium werden in der Elektroindustrie als Korrosionsschutz für Chassis, Antennen und Navigationsgeräte oder als Lackhaftgrund eingesetzt.
Vor dem Chromatieren in sauren Lösungen muß eine der Legierung angepaßte Vorbehandlung erfolgen. Dabei sind die natürlichen Oxidschichten in alkalischen Beizen zu entfernen und die Beizbeläge kupfer- und siliziumhaltiger Legierungen in Säuren zu lösen.
Die Startreaktion der Chromatierverfahren wird durch Fluoride aktiviert. Die Fluoride lagern sich kaum in die Schicht ein. Die dickeren Chromat-Phosphatschichten besitzen höhere Verschleißfestigkeit und Isolierfähigkeit.

■ Beispiel einer phosphathaltigen Chromatierlösung für Aluminium

Zusammensetzung und Arbeitsbedingungen			
Phosphorsäure	H_3PO_4 (ϱ= 1,70 g/cm^3)	65	g/l
Chromsäure	CrO_3	10	g/l
Natriumhydrogenfluorid	$NaHF_2$	5	g/l

Arbeitstemperatur		45 ...50 °C
Expositionszeit	Tauchverfahren	1 ... 2 min
	Spritzverfahren	0,5... 1 min

Die Standzeit der Lösung wird durch den zunehmenden Gehalt an Aluminium begrenzt. Die Standzeit kann durch kontinuierliches Entfernen des Aluminiums mit Ionenaustauscheranlagen erhöht werden (besonders wirtschaftlich bei großen Lösungsvolumen).
Beim Chromatieren in alkalischen Lösungen entstehen Schichten, die etwa 75% Aluminiumoxidhydrat und nur etwa 25% Chromoxidhydrat enthalten.

7.4.6. Chromatieren von Kupfer, Kupferlegierungen und Silber

Die durch atmosphärische Einwirkung entstehenden Korrosionsprodukte auf Kupfer, Messing und Silber beeinträchtigen das Aussehen der Metalloberflächen. Ein Anlaufschutz kann durch Chromatieren erreicht werden.
Kupfer und Messing lassen sich z. B. durch Tauchen in 5%ige Chromsäurelösung oder Natriumdichromatlösung (pH = 1,2 bis 1,5) passivieren.
Eine spezielle Anwendungsmöglichkeit ist die Chromatierung von Kupferfolie. Durch die Chromatschicht wird die Haftfestigkeit der Kupferfolie auf dem Basismaterial für kaschiertes Halbzeug zur Leiterplattenherstellung verbessert. Hierfür eignen sich besonders elektrolytische Verfahren.

Silber kann in alkalischen Elektrolyten elektrochemisch chromatiert werden. Bei Stromdichten von 1 bis 8 A/dm^2 werden transparente Schichten erzeugt, die das Silber längere Zeit gegen die Einwirkung von Sulfiden schützen und sich für Haushaltgeräte und Kontakte eignen. Als Anodenwerkstoff wird Chromnickelstahl eingesetzt.
In geringem Umfang werden Chromatierverfahren auch für Stahl, Nickel, Chrom und Zinn angewandt.

7.5. Färben von Nichteisenmetallen

7.5.1. Grundlagen

Das Färben von Nichteisenmetallen erfolgt durch Tauchen der fett- und oxidfreien Metallgegenstände in wäßrigen Färbelösungen, die durch chemische Umwandlung auf der Metalloberfläche dünne, festhaftende Schichten z. B. aus Metallsulfiden, Metalloxiden oder basischen Metallverbindungen erzeugen.
Die erforderliche mechanische Bearbeitung richtet sich nach dem Anlieferungszustand und dem gewünschten Aussehen der Gegenstände. Glänzende Färbungen erfordern eine polierte Metalloberfläche, matte Färbungen werden

durch vorheriges Kratzen bzw. Bürsten oder durch Strahlen erreicht. Gegenstände, die aus verschiedenen Metallen zusammengefügt sind bzw. Lötstellen aufweisen, müssen vor dem Färben entsprechend dem gewünschten dekorativen Effekt z. B. mit Kupfer oder Messing elektrolytisch beschichtet werden. Dabei ist zu beachten, daß diese Metallschicht in ausreichender Dicke und porenfrei abgeschieden wird.
Das Färben von Nichteisenmetallen findet ein weites Anwendungsgebiet in der Bijouterie- und Metallwarenindustrie zum Färben von Schmuck, Plaketten, Schalen, Vasen und Beleuchtungskörpern. Bei diesen Verfahren wird der Grundwerkstoff durch Einwirken der Lösung an seiner Oberfläche umgewandelt. Der Werkstoff beeinflußt deshalb mit seiner Zusammensetzung und Reinheit die Eigenschaften der sich ausbildenden Oxide, Phosphate, Chromate oder Sulfide entscheidend.

7.5.2. Beispiele von chemischen Färbelösungen

■ Braun- bzw. Blauschwarzfärbung von Kupfer, Messing und Silber

Gemisch von Kaliumpolysulfiden, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat (Schwefelleber)	10	g/l
Temperatur	18...20	°C

- Färben von Kupfer

Die Gegenstände werden unter ständigem Bewegen bis zum Entstehen einer blauschwarzen Färbung 1 bis 2 Sekunden in die Lösung getaucht, gespült und getrocknet. Wird in nassem Zustand an einer Zirkularbürste aus Messingdraht (Drahtdicke 0,06 bis 0,08 mm) der gefärbte Gegenstand gekratzt, verschwindet die schwarze Tönung, und es entsteht eine gleichmäßige Braunfärbung. Für Altkupfertönungen werden die erhabenen Stellen nach dem Trocknen mit Bimsmehl durchgerieben.

- Färben von Messing

Die Gegenstände werden unter Bewegen bis zur Braunfärbung 3 bis 4 Sekunden in die Färbelösung getaucht, gespült und anschließend 3 bis 4 Sekunden in eine Lösung aus 100 g/l Kupfersulfat und 10 ml/l Schwefelsäure (ϱ = 1,84 g/cm^3) getaucht. Dieser Tauchzyklus wird 2- bis 3mal bis zum Ausbilden einer gleichmäßigen Braunfärbung wiederholt. Zum Abtönen kann der Gegenstand an der Zirkularbürste gekratzt werden. Für Altmessingtönungen werden die erhabenen Stellen nach dem Trocknen mit Bimsmehl oder einem Glasfaserpinsel durchgerieben.

- Färben von Silber

Die Gegenstände werden bis zur Schwarzfärbung (etwa 6 Sekunden) in die Färbelösung getaucht, gespült und getrocknet. Das Abtönen erfolgt wie bei Kupfer und Messing.

■ Schwarzfärben von Messing

Kupferkarbonat	$CuCO_3$	200	g/l
Natriumhydrogenkarbonat	$NaHCO_3$	70	g/l
Ammoniak ($\varrho = 0{,}91\ g/cm^3$)		630	g/l
Temperatur		30...40	°C

Die Gegenstände werden bis zum Erreichen einer tiefschwarzen Färbung (30 bis 60 Sekunden) unter ständigem Bewegen in die Färbelösung getaucht, gespült und getrocknet. Legierungen mit einem Kupfergehalt von 60 bis 65% ergeben tiefschwarze, kupferreichere Legierungen dagegen braune bis rotbraune Färbungen. Bei Mangel an Ammoniak entstehen ungleichmäßige Braunfärbungen.

■ Olivgrünfärben von Messing

Kupfersulfat	$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	70	g/l
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	30	g/l
Temperatur		90...100	°C

Die Gegenstände werden 1 bis 3 Minuten in die Lösung getaucht und wie bei den vorstehend beschriebenen Färbungen weiterbehandelt.

■ Patinafärbung von Kupfer und Messing

Haftfeste und gleichmäßig gefärbte natürliche Patinaschichten entstehen durch jahrelanges Einwirken der Atmosphäre auf die Metalloberfläche. Das künstliche Erzeugen dieser Schichten ist schwierig.
Das Auftragen der Patinierlösung auf profilierte, großflächige Teile erfolgt durch Aufbürsten oder Aufstreichen. Die dabei entstehenden Schichten werden um so dichter und haftfester, je langsamer sie sich bilden. Patinaschichten lassen sich z. B. mit folgender Lösung herstellen:

Ammoniumkarbonat	$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$	250	g/l
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	250	g/l

Ist nach der Einwirkungszeit des ersten Auftragens die Färbung zu schwach, kann das Aufstreichen der Lösung wiederholt werden. Nichthaftende Rückstände werden durch Kratzen entfernt.

■ Färben von Zink

Nickelsulfat	$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$	55	g/l
Zinksulfat	$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	10	g/l
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	20	g/l
Natriumthiozyanat	NaCNS	30	g/l
Temperatur		30...40	°C

Die Gegenstände werden entfettet, in fließendem Wasser gespült und 1 bis 3 Minuten in die Färbelösung getaucht. Das Zink färbt sich dabei zunächst braun, dann dunkelbraun und zum Schluß tiefschwarz. Nach Erreichen des gewünschten Farbtones wird der Gegenstand aus der Lösung entnommen, gespült und getrocknet. Auf diese Weise werden vor allem elektrolytisch erzeugte Zinkschichten schwarz gefärbt.

7.5.3. Elektrochemische Färbeverfahren

Elektrochemische Verfahren zum Färben von Metalloberflächen werden nur für spezielle Anwendungsgebiete eingesetzt, wenn ein besonders gleichmäßiger Farbton erzielt werden soll. Zum Schutz gegen Anlaufen und mechanische Beschädigungen werden die gefärbten Gegenstände mit farblosen Lackschichten überzogen.

8. Technologien

8.1. Grundlagen

Die Kosten für das galvanische Beschichten von Metallen und Plasten sowie für das chemische oder elektrolytische Erzeugen nichtmetallischer Schichten werden wesentlich von der gewählten Technologie beeinflußt.
Moderne Verfahrenstechnologien bilden die Grundlage zur Projektierung produktiver Ausrüstungen, bieten gleichzeitig aber auch die Möglichkeit, bereits vorhandene Anlagen optimal zu nutzen.
Mit der anzuwendenden Verfahrenstechnologie müssen die Forderungen in bezug auf Schichtdicke und Korrosionsschutz, Schichteigenschaft und Oberflächenqualität in vollem Umfang erfüllt werden.
Die TGL 18709/01 - Anwendung der Schutzschichten - enthält - ausgehend von dem Einsatzbereich, dem Klimagebiet, der Aufstellungskategorie und dem Atmosphärentyp - für die einzelnen Schutzschichtwerkstoffe Auswahlreihen zur Gewährleistung des erforderlichen Korrosionsschutzes.
Die Schichteigenschaften und die Oberflächenqualität sind unter Bezug auf Vergleichsmuster genau festzulegen.

8.2. Einflußfaktoren des Werkstücks auf die Technologie

Das zu behandelnde Werkstück beeinflußt mit Grundwerkstoff, Form, Größe, Masse und Stückzahl die festzulegende Technologie.

- Grundwerkstoff

Baustähle mit geringen Kohlenstoffgehalten, insbesondere kaltgewalzte Bleche und Profile mit ihren verdichteten Oberflächen, lassen sich wirtschaftlich galvanisch beschichten.
Für legierte oder einsatzgehärtete Stahlteile sind Technologien zu wählen, mit denen das Eindiffundieren von Wasserstoff vermieden wird.
Temperguß und Stahlguß können relativ problemlos galvanisiert werden.

Gußeisen sollte nur als Kokillenguß mit geringem Graphitgehalt für eine galvanische Beschichtung in Betracht gezogen werden. Formsandeinschlüsse vom Sandguß sowie geschmolzene Metalloxide und Graphit erfordern eine aufwendige mechanische, chemische oder elektrolytische Vorbehandlung, um haftfeste, metallische Schichten abzuscheiden.
Kupfer und Kupferlegierungen mit Cu-Gehalten über 60% lassen sich nach werkstoffgerechter Vorbehandlung einwandfrei galvanisieren.

Für das Galvanisieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen sind spezielle Technologien anzuwenden.
Plaste - insbesondere ABS-Polymerisate - können, nach dem Aufbringen einer Kupfer- oder Nickelleitschicht, über eine Zwischenschicht aus einem sauren Kupferelektrolyt wie Metallteile galvanisch beschichtet werden.

Keramische Werkstoffe und andere Nichtleiter lassen sich über leitfähige Zwischenschichten ebenfalls galvanisieren.

■ Form, Größe und Masse

Diese Faktoren sind ausschlaggebend für das Beschichten der Werkstücke als Gestellteil oder schüttfähiges Kleinteil.
Als Gestellteil durchlaufen die Werkstücke auf Gestelle geklemmt die erforderlichen Arbeitsstufen. Die Gestelle übertragen bei elektrolytischen Verfahren den Strom und bestimmen die Anordnung der Werkstücke zu den Gegenelektroden.
Schüttfähige Kleinteile werden in Körben, Glocken oder Trommeln in den vorgesehenen Arbeitsstufen behandelt.
Die Teile müssen in Form, Größe und Masse der konstruktiven Gestaltung und dem Werkstoff der Körbe, Glocken oder Trommeln entsprechen, sich mischen lassen bzw. untereinander abrollen. Eingebaute Kontaktsysteme übertragen bei elektrolytischen Verfahren den Strom auf die Werkstücke.

■ Stückzahl

Die Stückzahl der zu behandelnden Werkstücke ist Grundlage zur Bestimmung der einzusetzenden Ausrüstung und wirkt sich damit auf die Technologie und die Arbeitsbedingungen der einzelnen Arbeitsstufen aus.

8.3. Ausgewählte Typentechnologien

8.3.1. Vorbehandlung

Das Vorreinigen von Gestellteilen aus Stahl (Tabelle 8.1) ist erforderlich, wenn die Werkstücke mit starken Verunreinigungen, Zunder- und Oxidschichten behaftet sind.
Die Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl (Tabelle 8.2) kann für zunderfreie, verunreinigte bzw. bereits gebeizte Oberflächen oder für geschliffene und polierte Werkstücke angewendet werden.
In die Vorbehandlung von Gestellteilen aus Kupfer und Messing (Tabelle 8.3) wurde das Beizen und Brennen einbezogen. Nicht erforderliche Arbeitsstufen sind deshalb auszulassen. Für Kleinteile aus Kupfer und Messing ist die Vorbehandlung analog vorzusehen.
Die Vorbehandlung von Kleinteilen aus Stahl (Tabelle 8.4) weist auch das Schleifen und Polieren aus. Diese Arbeitsstufen können bei guter Ober-

flächenbeschaffenheit und geringer Verunreinigung der Kleinteile entfallen.
Das elektrolytische Entfetten ist für das Galvanisieren mit mechanisiertem oder automatisiertem Transportablauf unbedingt vorzusehen.

8.3.2. Elektrolytisches Abscheiden metallischer Schichten

Die folgenden Typentechnologien zum Abscheiden metallischer Schichten schließen die Vorbehandlung der Werkstücke nach den vorstehend aufgeführten Technologien ein.

- Gestellteile aus Stahl

Tabelle 8.5: Verkupfern im zyanidischen Elektrolyt
Tabelle 8.6: Vernickeln
Tabelle 8.7: Verkupfern - Vernickeln - Verchromen
Tabelle 8.8: Verzinken im sauren Elektrolyt
Tabelle 8.9: Verzinken im alkalischen bzw. zyanidischen Elektrolyt
Tabelle 8.10: Verkadmen im zyanidischen Elektrolyt
Tabelle 8.11: Verzinnen
Tabelle 8.12: Technisches Verchromen

- Gestellteile aus Kupfer und Messing

Tabelle 8.13: Vernickeln
Tabelle 8.14: Verzinnen

- Kleinteile aus Stahl

Tabelle 8.15: Verzinken und Verkadmen
Tabelle 8.16: Vernickeln

8.3.3. Metallisieren von ABS-Plasten

Tabelle 8.17: Metallisieren von ABS-Plasten

8.3.4. Chemisches und elektrochemisches Erzeugen nichtmetallischer Schichten

Tabelle 8.18: Glanzanodisieren von Teilen aus Aluminium
Tabelle 8.19: Technisches Anodisieren von Teilen aus Aluminium
Tabelle 8.20: Phosphatieren von Gestellteilen aus Stahl

Wegen großer Häufigkeit wird die Arbeitsstufe
Spülen, zweistufig (Spülkaskade)

in fließendem, kaltem Wasser, max. 15 °H,
bei Einblasen von ölfreier Druckluft,
Temperatur 15...25 °C, Expositionszeit 1...2 min

in den Tabellen 8.1 bis 8.21 nur mit der Bezeichnung

Spülen, zweistufig

aufgeführt.

Tabelle 8.1. Vorreinigen von Gestellteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1	Vorentfetten			
	- Reinigen in organischen Lösemitteln			Tri-Merkblatt beachten
	/mit Trichlorethylen	85... 95	10	
	/mit Perchlorethylen	120...130	10	
	- Tauchentfetten in alkalischen Reinigern	80... 90	5...10	
	- Spritzentfetten mit alkalischen Reinigern	70... 85	2... 4	
2	Spülen, zweistufig			
3	Beizen			
	- in Schwefelsäurelösung 10 l H_2SO_4/100 l Lösung	40... 60	10...60	
	- in Salzsäurelösung 50 l HCl/100 l Lösung	15... 25	5...20	
4	Spülen, zweistufig			
5	Neutralisieren			
	- in Natriumhydroxidlösung 5 kg NaOH/100 l Lösung	15... 25	0,5... 1	
	- in Natriumkarbonatlösung 10 kg Na_2CO_3/100 l Lösung	15... 25	0,5... 1	
6	Spülen, zweistufig			
	Weitere Arbeitsfolgen:			
	- für zu schleifende und zu polierende Werkstücke . Spülen, einstufig in heißem Wasser . Trocknen . Vor-, Fein- und Feinstschleifen anschließend Vorbehandlung von Stahl ab Arbeitsstufe 1			
	- für direkte Weiterbearbeitung anschließend Vorbehandlung von Stahl ab Arbeitsstufe 3			

Tabelle 8.2. Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1	Vorentfetten			
	- Reinigen in organischen Lösemitteln /mit Trichlorethylen	85... 95	10	Tri-Merkblatt beachten
	/mit Perchlorethylen	120...130	10	
	- Tauchentfetten in alkalischen Reinigern	80... 90	5 ...10	
	- Spritzentfetten mit alkalischen Reinigern	70... 85	2 ... 4	
2	Spülen, zweistufig			
3	Elektrolytisch Entfetten			
	- zyanidfrei Spannung 6...10 V Stromdichte 5...15 A/dm^2	20... 90	0,5/0,5 oder 1	katodisch/anodisch anodisch
	- zyanidhaltig Spannung 6... 8 V Stromdichte 5...10 A/dm^2	20... 50	1/0,5	katodisch/anodisch
4	Spülen, zweistufig			
5	Dekapieren			
	- in Schwefelsäurelösung 5 l H_2SO_4/100 l Lösung	15... 25	0,5... 1	
	- in Salzsäurelösung 5 l HCl/100 l Lösung	15... 25	0,5... 1	
	- in Schwefelsäure-/ Salzsäurelösung 3 l H_2SO_4 2 l HCl/100 l Lösung	15... 25	0,5... 1	
6	Spülen, zweistufig			
	Weitere Arbeitsfolge: direkte Weiterbearbeitung Galvanisieren ab Arbeitsstufe 7			

Tabelle 8.3. Vorbehandlung von Gestellteilen aus Kupfer und Messing

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1	Vorentfetten			
	- Reinigen in organischen Lösemitteln			Tri-Merkblatt beachten
	/mit Trichlorethylen	85... 95	10	
	/mit Perchlorethylen	120...130	10	
	- Tauchentfetten in alkalischen Reinigern	70... 90	5 ...25	
	- Spritzentfetten mit alkalischen Reinigern	70... 80	2 ... 4	
2	Spülen, zweistufig			
3	Beizen in Schwefelsäurelösung 10 l H_2SO_4/100 l Lösung	15... 25	5 ...10	Bei Bedarf zum Lösen der Oxide
4	Spülen, zweistufig			
5	Vorbrennen im Säuregemisch 20...30 l H_2SO_4 10...15 l HNO_3 70...55 l H_2O für 100 l Lösung	15... 25		Bei Bedarf Zum Erzielen metallisch reiner Oberflächen
6	Glanzbrennen im Säuregemisch 50 l H_2SO_4 50 l HNO_3 mit Zusätzen	20... 30		Zum Erzielen glänzender Oberflächen TGL 37440 beachten!
7	Spülen, zweistufig			
8	Neutralisieren in Natriumhydroxidlösung 5 kg NaOH/100 l Lösung	15... 25	0,5... 1	
9	Spülen, zweistufig			

Tabelle 8.3 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
10	Elektrolytisch Entfetten			
	- zyanidfrei Spannung 6...10 V Stromdichte 5...15 A/dm^2	20...50	1 ...3	katodisch
	- zyanidhaltig Spannung 6... 8 V Stromdichte 5...10 A/dm^2	18...25	1 ...3	katodisch
11	Spülen, zweistufig			
12	Dekapieren in Schwefelsäurelösung 5 l H_2SO_4/100 l Lösung	15...25	0,5...1	
13	Spülen, zweistufig			
	Weitere Arbeitsfolge:			
	direkte Weiterbearbeitung, Galvanisieren ab Arbeitstufe 14			

Tabelle 8.4. Vorbehandlung von Kleinteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1	Entfetten			Bei Bedarf
	- Reinigen in organischen Lösemitteln			Tri-Merkblatt beachten
	/mit Trichlorethylen	85... 95	10	
	/mit Perchlorethylen	120...130	10	
	- Tauchentfetten in alkalischen Reinigern	80... 90	5...10	
2	Spülen, zweistufig			
3	Beizen			bei Bedarf
	- in Schwefelsäurelösung 10 l H_2SO_4/100 l Lösung	40...60	10 ...60	
	- in Salzsäurelösung 50 l HCl/100 l Lösung	15... 25	5 ...20	
4	Spülen, zweistufig			
5	Schleifen und Polieren			bei Bedarf
	- Rotationsgleitschleifen in Glocken oder Trommeln für größere Mengen wenig empfindlicher Werkstücke	15...25		Zeit nach Verunreinigungsgrad und Oberflächenbeschaffenheit
	- Vibrationsgleitschleifen in Spezialmaschinen besonders für empfindliche und dünnwandige Teile	15...25		
	Kugelpolieren in rotierenden Trommeln zum Erzielen glatter, verdichteter Oberflächen	15...25		Zeit nach zu erzielendem Polierеffekt
6	Spülen, zweistufig			

Tabelle 8.4 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
7	Elektrolytisch Entfetten			Bei Bedarf
	- zyanidfrei Spannung 10...15 V Stromdichte 1 A/dm^2	20...50	1 ... 3	anodisch
	- zyanidhaltig Spannung 10...15 V Stromdichte 1 A/dm^2	20...50	1 ... 3	anodisch
8	Spülen, zweistufig			
9	Dekapieren			
	- in Schwefelsäurelösung 5 l H_2SO_4/100 l Lösung	15...25	0,5... 1	
	- in Salzsäurelösung 5 l HCl/100 l Lösung	15...25	0,5... 1	
	- in Schwefelsäure-/ Salzsäurelösung 3 l H_2SO_4 + 2 l HCl/100 l Lösung	15...25	0,5... 1	
10	Spülen, zweistufig			
	Weitere Arbeitsfolge: direkte Weiterbearbeitung, Galvanisieren ab Arbeitsstufe 11			

Tabelle 8.5. Verkupfern von Gestellteilen aus Stahl im zyanidischen Elektrolyt

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...6	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl			
7	Verkupfern			
	- im zyanidischen Hochleistungskupferelektrolyt zum Abscheiden mattglänzender Deck- oder Zwischenschichten	45...70	2,5	für 1 µm bei 1 A/dm²
	Spannung 1,5... 6 V Stromdichte 0,5... 2 A/dm² 0,5... 6 A/dm² pH-Wert 12 ...13			mit Katodenbew. mit Polwechsel
	- im zyanidischen Kupferelektrolyt zum Abscheiden matter Zwischenschichten bis 5 µm dick	15...25	6	für 1 µm bei 0,5 A/dm²
	Spannung 2 ... 4 V Stromdichte 0,3... 0,5 A/dm² pH-Wert 12 ...12,5			
8	Spülen, einstufig ökonomisch in entionisiertem Wasser	15...25	0,5...1	
9	Spülen, zweistufig			
10	Trocknen			
	Weitere Arbeitsfolge: Für zu vernickelnde Werkstücke entfällt die Arbeitsstufe 10			

Tabelle 8.5 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
	Als Zwischenbehandlung ist durchzuführen:			
	Neutralisieren in Schwefelsäurelösung 3 l H_2SO_4/100 l Lösung	15...25	0,5...1	
	Spülen, zweistufig			
	Anschließend Weiterbearbeitung:			
	Vernickeln ab Arbeitsstufe 7			

Tabelle 8.6. Vernickeln von Gestellteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...6	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl Bei Vernickeln im Glanznickelelektrolyt entfällt Arbeitsstufe 6 - Spülen, zweistufig - der Vorbehandlung. Nach Dekapieren in Schwefelsäurelösung ist sofort zu vernickeln.			
7	Vernickeln			
	- im Glanznickelelektrolyt zum Abscheiden glänzender bzw. gut verchrombarer Schichten Spannung 2... 8 V Stromdichte 1...10 A/dm^2 pH-Wert 4... 4,5	55...60	1	für 1 µm bei 5 A/dm^2 mit Katodenbewegung

Tabelle 8.6 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
	- im Mattnickelelektrolyt zum Abscheiden feinkörniger, matter Schichten für spezielle Zwecke Spannung 2 ...5 V Stromdichte 0,5...6 A/dm^2 pH-Wert 4 ...4,5	20...60	5	für 1 µm bei 1 A/dm^2
8	Spülen, einstufig ökonomisch in entionisiertem Wasser	15...25	0,5...1	entfällt für kaltarbeitende Elektrolyte
9	Spülen, zweistufig			
10	Spülen, einstufig in heißem Wasser, max. 8 °dH	50...80	0,5...1	vorzugsweise entionisiertes Wasser
11	Trocknen			
	Weitere Arbeitsfolge: Für zu verchromende Werkstücke entfallen die Arbeitsstufen 10 und 11. Anschließend Weiterbearbeitung, Verchromen ab Arbeitsstufe 18.			

Tabelle 8.7. Verkupfern, Vernickeln, Verchromen von Gestellteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...6	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl			
7	- Vorvernickeln im Mattnickelelektrolyt bei gering profilierten Teilen zum Abscheiden einer feinkörnigen Zwischenschicht Spannung 2 ...5 V Stromdichte 0,5...6 A/dm^2 pH-Wert 4 ...4,5	20...60	15	für 3 µm bei 1 A/dm^2
	- Vorverkupfern im zyanidischen Kupferelektrolyt bei profilierten Teilen zum Abscheiden einer feinkörnigen Zwischenschicht Spannung 1,5... 6 V Stromdichte 0,5... 2 A/dm^2 pH-Wert 12 ...13	45...70	8	für 3 µm bei 1 A/dm^2
8	Spülen zweistufig			
9	Dekapieren in Schwefelsäurelösung 5 l H_2SO_4/100 l Lösung	15...25	0,5...1	
10	Spülen, zweistufig			
11	Verkupfern im sauren Glanzkupferelektrolyt zum Abscheiden einer glänzenden, eingeebneten Zwischenschicht	22...25	1	für 1 µm bei 4,5 A/dm^2

Tabelle 8.7 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
	Spannung 2...8 V Stromdichte 2...8 A/dm^2 pH-Wert < 1			Elektrolytbewegung mit ölfreier Druckluft
12	Spülen, zweistufig			
13	Dekapieren in Schwefelsäurelösung 5 l H_2SO_4/100 l Lösung mit speziellen Zusätzen	15...25	0,5...1	
14	Spülen, zweistufig			
15	Vernickeln im Glanznickelelektrolyt zum Abscheiden einer glänzenden Zwischenschicht	55...60	1	für 1 µm bei 5 A/dm^2
	Spannung 2... 8 V Stromdichte 1...10 A/dm^2 pH-Wert 4...4,5			mit Katodenbewegung
16	Spülen, einstufig ökonomisch in entionisiertem Wasser	15...25	0,5...1	
17	Spülen, zweistufig			
18	Dekapieren in Chromsäurelösung 0,25 kg CrO_3/100 l Lösung	15...25	0,5	
19	Verchromen - im Chromelektrolyt für dekoratives Verchromen	38...42	5	für 0,5 µm bei 15 A/dm^2
	Spannung 4... 5 V Stromdichte 10...20 A/dm^2 pH-Wert < 1			

Tabelle 8.7 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
	- im Chromelektrolyt für mikrorissiges Verchromen Spannung 4... 8 V Stromdichte 15...25 A/dm^2 pH-Wert < 1	42...48	11	für 1,7 µm bei 15 A/dm^2
20	Spülen, einstufig ökonomisch in entionisiertem Wasser	15...25	0,5...1	
21	Entgiften in Natriumhydrogensulfitlösung 20 l $NaHSO_3$/100 l Lösung pH-Wert 2...3	15...25	1 ...2	kann bei zentraler Entgiftung entfallen
22	Spülen, zweistufig			
23	Spülen, einstufig in heißem Wasser max. 8 °dH	50...80	0,5...1	vorzugsweise entioniertes Wasser
24	Trocknen			

Tabelle 8.8. Verzinken von Gestellteilen aus Stahl im sauren Elektrolyt

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...4	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl			
5	Dekapieren in Salzsäurelösung 10 l HCl/100 l Lösung	15...25	0,1...0,5	
6	Verzinken im schwachsauren Elektrolyt zum Abscheiden glänzender Schichten Spannung 2 ...6 V Stromdichte 0,5...5 A/dm^2 pH-Wert 4,5...5,5	20...30	1,1	für 1 µm bei 3 A/dm^2 mit Katodenbewegung
7	Spülen, zweistufig			
8	Chromatieren	15...25	0,1...2	bei Bedarf
9	Spülen, zweistufig			
10	Trocknen			

Tabelle 8.9. Verzinken von Gestellteilen aus Stahl in alkalischen bzw. zyanidischen Elektrolyten

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...6	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl			
7	Verzinken zum Abscheiden glänzender Schichten			
	- im alkalischen Elektrolyt Spannung 2...6 V Stromdichte 1...2 A/dm^2 pH-Wert 14	20...30	4	für 1 µm bei 1 A/dm^2
	- im zyanidischen Elektrolyt Spannung 2...6 V Stromdichte 1...3 A/dm^2 pH-Wert 14	20...40	2	für 1 µm bei 2 A/dm^2
8	Spülen, zweistufig			
9	Aufhellen in Salpetersäurelösung 0,3 l HNO_3/100 l Lösung	15...25	0,3...0,5	bei Bedarf
10	Spülen, zweistufig			
11	Chromatieren	15...25	0,1...3	
12	Spülen, zweistufig			
13	Trocknen			

Tabelle 8.10. Verkadmen von Gestellteilen aus Stahl im zyanidischen Elektrolyt

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...6	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl			
7	Verkadmen im zyanidischen Glanzkadmiumelektrolyt zum Abscheiden glänzender Schichten Spannung 2...6 V Stromdichte 1...3 A/dm^2 2...5 A/dm^2 pH-Wert 13	15...25	1,5	für 1 µm bei 2 A/dm^2 mit Katodenbewegung
8	Spülen, zweistufig			
9	Aufhellen in Salpetersäurelösung 0,3 l HNO_3/100 l Lösung	15...25	0,3...0,5	bei Bedarf
10	Spülen, zweistufig			
11	Chromatieren	15...25	0,1...3	
12	Spülen, zweistufig			
13	Trocknen			

Tabelle 8.11. Verzinnen von Gestellteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...4	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl			
5	Dekapieren in Schwefelsäurelösung 5 l H_2SO_4/100 l Lösung	15...25	0,5...1	
6	Spülen, zweistufig			
7	Verzinnen			
	- im schwefelsauren Glanzzinnelektrolyt zum Abscheiden glänzender, gut lötbarer Schichten Spannung 0,6...2,5 V Stromdichte 1 ...4 A/dm² pH-Wert < 0,1	15...30	1	für 1 µm bei 2 A/dm² mit Katodenbewegung
	- im schwefelsauren Zinnelektrolyt zum Abscheiden feinkristalliner, gut lötbarer Schichten Spannung 0,5...5 V Stromdichte 0,3...5 A/dm² pH-Wert < 0,1	20...60	2	für 1 µm bei 1 A/dm² mit Katodenbewegung
	- im alkalischen Zinnelektrolyt zum Beschichten von profilierten Teilen Spannung 3 ... 3,5 V Stromdichte 1 ... 1,5 A/dm² pH-Wert 12,5...13	80...95	5	für 1 µm bei 1 A/dm²
8	Spülen, zweistufig			
9	Spülen, einstufig in heißem Wasser, max. 8 °dH	50...80	0,5...1	vorzugsweise entionisiertes Wasser
10	Trocknen			

Tabelle 8.12. Technisches Verchromen von Gestellteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...6	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Stahl			
7	Anodisches Aufrauhen im Chromelektrolyt Spannung 5... 8 V Stromdichte 20...50 A/dm^2 pH-Wert < 1	50...60	1 ...2	anodische Schaltung der Werkstücke
8	Verchromen im Chromelektrolyt zum Abscheiden dicker Schichten für technische Zwecke Spannung 5... 8 V Stromdichte 40...60 A/dm^2 pH-Wert < 1	50...60	2 ...2,5	für 1 µm bei 50 A/dm^2
9	Spülen, einstufig ökonomisch in entionisiertem Wasser	15...25	0,5...1	
10	Entgiften in Natriumhydrogensulfitlösung 20 l $NaHSO_3$/100 l Lösung	15...25	1 ...2	kann bei zentraler Entgiftung entfallen
11	Spülen, zweistufig			
12	Spülen, einstufig in heißem Wasser max. 8 °dH	50...80	0,5...1	
13	Trocknen			

Tabelle 8.13. Vernickeln von Gestellteilen aus Kupfer und Messing

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...13	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Kupfer und Messing			
14	Vernickeln im Glanznickelelektrolyt zum Abscheiden glänzender bzw. gut verchrombarer Schichten	55...60	1	für 1 µm bei 5 A/dm²
	Spannung 2...8 V Stromdichte 1...10 A/dm² pH-Wert 4... 4,5			mit Katodenbewegung
15	Spülen, einstufig ökonomisch in entionisiertem Wasser	15...25	0,5...1	
16	Spülen, zweistufig			
17	Spülen, einstufig in heißem Wasser, max. 8 °dH	50...80	0,5...1	vorzugsweise entionisiertes Wasser
18	Trocknen			
	Weitere Arbeitsfolge:			
	Für zu verchromende Werkstücke entfallen die Arbeitsstufen 17 und 18.			
	Als Zwischenbehandlung ist durchzuführen:			
	Dekapieren in Chromsäurelösung 0,25 kg CrO_3/100 l Lösung	15...25	0,5	
	Anschließend Weiterbearbeitung:			
	Verchromen ab Arbeitsstufe 19			

Tabelle 8.14. Verzinnen von Gestellteilen aus Kupfer und Messing

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1..13	Vorbehandlung von Gestellteilen aus Kupfer und Messing			
14	Vernickeln im Mattnickelelektrolyt zum Abscheiden einer 2 µm dicken Nickelschicht als Diffusionsbarriere Spannung 2...5 V Stromdichte 1 A/dm² pH-Wert 4...4,5	20...60	10	für 2 µm für erhöhte Leitfähigkeit auch Kupferzwischenschicht möglich
15	Spülen, zweistufig			
16	Verzinnen			
	- im schwefelsauren Glanzzinnelektrolyt zum Abscheiden glänzender, gut lötbarer Schichten Spannung 0,6...2,5 V Stromdichte 1 ...4 A/dm² pH-Wert < 0,1	15...30	1	für 1 µm bei 2 A/dm² mit Katodenbewegung
	- im schwefelsauren Zinnelektrolyt zum Abscheiden feinkristalliner, gut lötbarer Schichten Spannung 0,5...5 V Stromdichte 0,3...5 A/dm² pH-Wert < 0,1	20...60	2	für 1 µm bei 1 A/dm² mit Katodenbewegung
	- im alkalischen Zinnelektrolyt zum Beschichten von profilierten Teilen	80...95	5	für 1 µm bei 1 A/dm²

Tabelle 8.14 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositions-zeit min	Bemerkungen
	Spannung 3 ... 3,5 V Stromdichte 1 ... 1,5 A/dm^2 pH-Wert 12,5...13			
17	Spülen, zweistufig			
18	Spülen, einstufig in heißem Wasser, max. 8 °dH	50...80	0,5...1	vorzugsweise entionisiertes Wasser
19	Trocknen			

Die Arbeitsstufen 14 und 15 können entfallen, wenn keine Lötbarkeit der Zinnschicht gefordert wird.

Tabelle 8.15. Verzinken und Verkadmen von Kleinteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositions-zeit min	Bemerkungen
1...10	Vorbehandlung von Kleinteilen aus Stahl			
11	Verzinken oder Verkadmen			
	Verzinken			
	zum Abscheiden glänzender Schichten			
	- im alkalischen Elektrolyt Spannung 6 ...12 V Stromdichte 0,5... 1,5 A/dm^2 pH-Wert 14	20...30	4	für 1 µm bei 1 A/dm^2
	- im zyanidischen Elektrolyt Spannung 8 ...15 V Stromdichte 0,3... 1,5 A/dm^2 pH-Wert 14	20...40	4	für 1 µm bei 1 A/dm^2

Tabelle 8.15 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
	- im sauren Elektrolyt Spannung 6 ...12 V Stromdichte 0,5... 1,5 A/dm^2 pH-Wert 4,5...5,5 bei der Vorbehandlung ist in Salzsäure zu dekapieren und anschließend direkt zu verzinken.	20...30	4.	für 1 µm bei 1 A/dm^2
	Verkadmen im zyanidischen Glanzkadmiumelektrolyt zum Abscheiden glänzender Schichten Spannung 8 ...15 V Stromdichte 0,5... 1,5 A/dm^2 pH-Wert 13	15...25	3	für 1 µm bei 1 A/dm^2
12	Spülen, zweistufig			
13	Aufhellen in Salpetersäurelösung 0,3 l HNO_3/100 l Lösung	15...25	0,1...0,5	
14	Spülen, zweistufig			bei Bedarf
15	Chromatieren	15...25	0,1...0,5	
16	Spülen, zweistufig			
17	Trocknen in Zentrifuge			

Tabelle 8.16. Vernickeln von Kleinteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1...10	Vorbehandlung von Kleinteilen aus Stahl			
11	Vernickeln			
	- im Glanznickelelektrolyt zum Abscheiden glänzender Schichten Spannung 12 ...15 V Stromdichte 0,5... 1 A/dm^2 pH-Wert 4 ... 4,5	40...50	5	für 1 µm bei 1 A/dm^2
	- im Mattnickelelektrolyt zum Abscheiden feinkörniger, matter Schichten Spannung 12 ...15 V Stromdichte 0,5... 1 A/dm^2 pH-Wert 4 ... 4,5	20...50	5	für 1 µm bei 1 A/dm^2
12	Spülen, zweistufig			
13	Trocknen in Zentrifugen möglichst mit Beheizung			
	Weitere Arbeitsfolge:			
	Für in Verchromungsglocken- oder Trommelautomaten zu verchromende Kleinteile entfällt die Arbeitsstufe 13			
	Bei Bedarf ist als Zwischenbehandlung durchzuführen:			
	Dekapieren in Chromsäurelösung 0,25 kg CrO_3/100 l Lösung	15...25	0,5	
	Anschließend erfolgt direkt das Verchromen			

Tabelle 8.17. Metallisieren von ABS-Plasten

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
	Formteile nicht mit bloßen Händen berühren! Beim Aufstecken der Teile Handschuhe tragen!			
1	Beizen in ABS-Beize zum Aufrauhen der Oberfläche	60...65	5...15	
2	Spülen, einstufig ökonomisch in entionisiertem Wasser	15...25	0,5...1	
3	Spülen, zweistufig			
4	Tauchen in Salzsäurelösung 35 l HCl chem. rein, konz./100 l Lösung	15...25	1...3	
5	Aktivieren in Aktivierungslösung zum Anlagern von Palladiumionen an die Plastoberfläche	28...32	5	
6	Spülen, einstufig ökonomisch in entionisiertem Wasser	15...25	0,5...1	
7	Spülen, zweistufig			
8	Beschleunigen in HBF_4-Lösung 5%ig oder H_2SiF_6-Lösung 3...5%ig	28...32	5	
9	Spülen, zweistufig			

Tabelle 8.17 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositions-zeit min	Bemerkungen
10.1	Chemisch Vernickeln in Vernicklungslösung zum Abscheiden einer Nickelleitschicht 0,2...0,5 µm dick	28...32	10	Gestell-bewegung, Filtern mit Filterfein-heit < 10 µm
10.2	Chemisch Verkupfern in Verkupferungslösung zum Abscheiden einer Kupferleitschicht 0,2...0,5 µm dick	20...25	20	Gestell-bewegung, Filtern mit Filterfein-heit < 10 µm
11	Spülen, einstufig ökonomisch in entioni-siertem Wasser	15...25	0,5...1	
12	Spülen, zweistufig			
	Weitere Arbeitsfolge: entsprechend der vorgeschriebenen Technologie			

Tabelle 8.18. Glanzanodisieren von Teilen aus Aluminium

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1	Entfetten			bei Bedarf
	- Reinigen in organischen Lösemitteln mit Perchlorethylen	120...130	10	Tri-Merkblatt beachten
	- Tauchentfetten in alkalischen Reinigern	80...100	5 ...15	
2	Beizen			bei Bedarf
	in alkalischer Aluminiumbeize zum Entfernen von Oxidschichten	60... 90	0,2... 1	
3	Spülen, zweistufig			
4	Glänzen			
	- chemisch in Glänzbeizen	100...110	0,2... 2	
	- elektrolytisch in Glänzelektrolyten	85... 95	0,5... 1	
5	Spülen, zweistufig			
6	Elektrolytisch Oxydieren			
	- nach dem GS-Verfahren zum Erzeugen ausfärbbarer Oxidschichten Spannung 10...15 V Stromdichte 1,5 A/dm^2 pH-Wert < 1	18... 20	2 ... 3	für 1 µm bei 1,5 A/dm^2 Elektrolytbewegung durch Druckluft
	- nach dem GSX-Verfahren zum Erzeugen harter, ausfärbbarer Oxidschichten Spannung 12 ...24 V Stromdichte 1,5... 2 A/dm^2 pH-Wert < 1	20... 25	2 ... 3	für 1 µm bei 1,5 A/dm^2 Elektrolytbewegung durch Druckluft

Tabelle 8.18 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
7	Spülen zweistufig			
8	Tauchen in Salpetersäure 25 l HNO_3/100 l Lösung zum Verdrängen der Schwefelsäure aus Poren und Falzen	15... 25	0,1... 0,3	bei Bedarf
9	Spülen, zweistufig			
10	Färben in Farblösungen	55... 85	0,1...30	bei Bedarf
11	Spülen, zweistufig			
12	Nachverdichten in Nachverdichtungslösungen bzw. Heißwasser Bei Heißwasser entfallen die Arbeitsstufen 13 u.14	90...100	2 ... 4	für 1 µm
13	Spülen, zweistufig			
14	Spülen einstufig in heißem Wasser, max. 8 °dH			vorzugsweise entionisiertes Wasser
15	Trocknen			

Tabelle 8.19. Technisches Anodisieren von Teilen aus Aluminium

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1	Entfetten			bei Bedarf Tri-Merkblatt beachten
	- Reinigen in organischen Lösemitteln mit Perchlorethylen	120...130	10	
	- Tauchentfetten in alkalischen Reinigern	70... 90	5 ...15	
2	Beizen			
	- in alkalischer Aluminiumbeize zum Entfernen von Oxidschichten	60... 90	0,2... 1	
	- in Mattbeizen zum Mattieren der Oberfläche	48... 52	8 ...10	Einblasen von ölfreier Druckluft
3	Spülen, zweistufig			
4	Dekapieren			
	- von kupferhaltigen Aluminiumlegierungen in 50 l HNO_3/100 l Lösung	15... 25	0,1... 0,3	
	- von siliziumhaltigen Aluminiumlegierungen in 2,5 l HF/100 l Lösung	15... 25	0,1... 0,3	
	- von kupfer- und siliziumhaltigen Aluminiumlegierungen in 50 l HNO_3 + 2,5 l HF/100 l Lösung	15... 25	0,1... 0,3	
5	Spülen, zweistufig			
6	Elektrolytisches Oxydieren			
	- nach dem GS-Verfahren zum Erzeugen ausfärbbarer Oxidschichten	18... 20	2 ... 3	für 1 µm bei 1,5 A/dm²

Tabelle 8.19 (Fortsetzung)

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
	Spannung 10...15 V Stromdichte 1,5 A/dm^2 pH-Wert < 1			Elektrolytbewegung durch Druckluft
	- nach dem GSX-Verfahren zum Erzeugen harter, ausfärbbarer Oxidschichten	18...25	2 ... 3	für 1 µm bei 1,5 A/dm^2
	Spannung 12...24 V Stromdichte 1,5...2 A/dm^2 pH-Wert < 1			Elektrolytbewegung durch Druckluft
7	Spülen, zweistufig			
8	Tauchen in Salpetersäure 25 l HNO_3/100 l Lösung zum Verdrängen der Schwefelsäure aus Poren und Falzen	15...25	0,1... 0,3	bei Bedarf
9	Spülen, zweistufig			
10	Färben			bei Bedarf
	- in Farblösungen	55...85	0,1...30	
	- elektrolytisch in Schwermetall-Salzlösungen Spannung 14 V (W-Str.) Stromdichte 0,5 A/dm^2 pH-Wert 1,5	18...22	0,3...15	
11	Spülen zweistufig			
12	Nachverdichten in Nachverdichtungslösungen bzw. Heißwasser Bei Heißwasser entfallen die Arbeitsstufen 13 und 14	90...100	2 ... 4	für 1 µm
13	Spülen, zweistufig			
14	Spülen, einstufig in heißem Wasser, max. 8°dH	50... 80	0,5... 1	vorzugsweise entionisiertes Wasser
15	Trocknen			

Tabelle 8.20. Phosphatieren von Gestellteilen aus Stahl

Arbeitsstufe Nr.	Bezeichnung	Temperatur °C	Expositionszeit min	Bemerkungen
1	Entfetten			
	- Reinigen in organischen Lösemitteln			Tri-Merkblatt beachten
	/ mit Trichlorethylen	85... 95	10	
	/ mit Perchlorethylen	120...130	10	
	- Tauchentfetten in alkalischen Reinigern	80... 90	5 ...10	
	- Spritzentfetten mit alkalischen Reinigern	70... 85	2 ... 4	
2	Spülen, zweistufig			
3	Beizen			
	- in Schwefelsäurelösung 10 l H_2SO_4/100 l Lösung	40... 60	10...60	
	- in Salzsäurelösung 50 l HCl/100 l Lösung	15... 25	5...20	
	- in Phosphorsäurelösung 15 l H_3PO_4/100 l Lösung	20... 80	15...40	Arbeitsstufe 4 kann entfallen
4	Spülen, zweistufig			
5	Tauchphosphatieren			zum Vermeiden von Handschweißfehlern Handschuhe tragen!
	- Kaltphosphatlösungen	20... 30	10 ...20	
	- in Heißphosphatlösungen	75... 98	1 ...10	
6	Spülen, zweistufig			
7	Passivieren			bei Bedarf
	in Chromsäurelösung 10 g CrO_3 + 7 ml H_3PO_4/100 l Lösung	15... 25	0,5... 1	
8	Trocknen			
	Weitere Arbeitsfolge:			
	Nachbehandlung durch Lackieren, Ölen oder Wachsen			

9. Galvanoplastik

9.1. Definition und Aufgaben der Galvanoplastik

Die Galvanoplastik umfaßt folgende Aufgabengebiete:

- Galvanoformung (Elektroformung),
- Elektrolytische Halbzeugfertigung (z. B. Folien und Siebe),
- Überzugsgalvanoplastik.

Sie läßt sich auch nach einem früheren Vorschlag einteilen in

- Hohlgalvanoplastik:
  die galvanische Schicht wird vom Grundwerkstoff (Urform, Modell) getrennt (Galvanoformen, Halbzeuge)
- Kerngalvanoplastik:
  die galvanische Schicht bleibt mit dem Grundwerkstoff verbunden (Überzugsgalvanoplastik). Hierzu werden vor allem das Abscheiden dicker Schichten (> 50 µm) auf Metallen oder Nichtleitern ohne besondere Forderungen an den Korrosionsschutz (Grundwerkstoff/Schichtsystem) gezählt.

Eine einheitliche oder strenge Abgrenzung der Überzugsgalvanoplastik von den üblichen Beschichtungsverfahren ist nicht möglich. Die Elektrolytzusammensetzungen und Arbeitsbedingungen in der Galvanoplastik weisen zum großen Teil keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den Verfahren für den technischen und dekorativen Korrosionsschutz auf.
In Sonderfällen können Schichten bis zu einer Dicke von 10 mm abgeschieden werden.
Das elektrolytische Herstellen von Anoden zählt nicht zur Galvanoplastik und damit auch nicht zur Galvanotechnik, obwohl teilweise ähnliche Elektrolytzusammensetzungen verwendet werden. Es ist ein Aufgabengebiet der Elektrometallurgie.

9.2. Galvanoformung

9.2.1. Grundlagen

Die Galvanoformung nutzt die exakte Abformung der Oberfläche eines Grundwerkstoffs durch die elektrolytisch erzeugte Schicht.

Mit dieser Abformtechnik lassen sich metallische Negative von Originalen und Modellen herstellen, die alle Feinheiten der Oberfläche genau reproduzieren. Die Grundwerkstoffe der Originale, Modelle oder Negative können aus Metallen oder auch aus Nichtleitern bestehen.
Entsprechend den mechanischen Anforderungen und der Art des abgeschiedenen Metalls beträgt die Dicke der Schichten beim Galvanoformen bis 5 mm (in Ausnahmefällen bis 10 mm).
Die abgeschiedene Schicht muß leicht vom Grundwerkstoff lösbar sein. Beim Abtrennen darf sich die Galvanoform nicht deformieren. Das trifft besonders bei Verwendung metallischer Grundwerkstoffe zu. Hier kommen unter Berücksichtigung der Werkstoffart kolloide, oxidische oder sulfidische Trennschichten zur Anwendung. Dabei werden die zur Abformung vorgesehenen metallischen Grundkörper entfettet, gespült und anschließend kurzzeitig in die entsprechende wäßrige Trennlösung getaucht.
Trennlösungen enthalten entweder

- Kolloide (z. B. Gelatine bzw. Eialbumin),
- Chrom(VI)-verbindungen (z. B. Natriumdichromat) oder
- anorganische Schwefelverbindungen (z. B. Natriumsulfid).

Ohne Trennschichten kann bei Metallen mit passiven Deckschichten wie Chrom, chromhaltige Legierungen und Titan gearbeitet werden.
Sind von nichtmetallischen Gegenständen Galvanoformen anzufertigen, wird eine Leitschicht z. B. nach folgenden Verfahren hergestellt:

- chemisch-reduktive Metallabscheidung (s. Abschn. 6.10.), z. B. Silber, Kupfer oder Nickel,
- Aufbringen von Leitlacken,
- Aufdampfen von dünnen Metallschichten.

Trennschichten sind auf den Leitschichten meist nicht erforderlich, da sich die Galvanoformen leicht von der Oberfläche des nichtmetallischen Werkstoffs abtrennen lassen.

9.2.2. Eigenschaften der Metallschichten für Galvanoformen

In Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet werden folgende Forderungen an die elektrolytisch erzeugten Metallschichten gestellt:

- glatte Oberfläche (d. h. weitgehend frei von Warzen, Knospen und Dendriten):
  Diese Forderung ist bei Schichten von einigen Millimetern Dicke oft nur durch Zugabe von Inhibitoren zum Elektrolyten zu erfüllen.
- geringe innere Spannungen 1. Art:
  Hohe innere Spannungen führen zur Deformation der Galvanoformen und

können die formgetreue Wiedergabe des abgeformten Originals bzw. Modells verhindern.

- feinkörniges, unorientiertes oder lamellares Gefüge:
  Feldorientiertes Gefüge, vor allem grobkörnige Stengelkristallite führen zur Winkelschwäche (Bild 9.1). Bei mechanischer Belastung treten entlang den Innenwinkeln der Galvanoform Risse an den Flächen auf, an denen die beiden Wachstumsrichtungen der Kristallite aufeinandertreffen.

Als Werkstoffe für Galvanoformen eignen sich hauptsächlich Kupfer, Nickel und Eisen (s. Abschn. 9.5.).

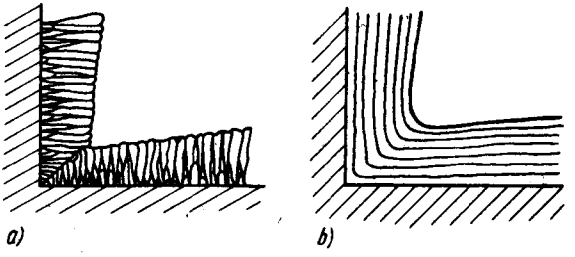


Bild 9.1
Winkelschwäche an Galvanoformen
a) Galvanoform mit Winkelschwäche durch feldorientiertes Gefüge
b) Galvanoform ohne Winkelschwäche mit unorientiertem lamellarem Gefüge

9.2.3. Einsatzgebiete der Galvanoformung

Die Galvanoformung (Elektroformung) findet vorwiegend für folgende Einsatzgebiete Anwendung:

- Werkzeug- und Maschinenbau,
- graphische Industrie,
- Schallplattenfertigung,
- Dentaltechnik,
- Spiel- und Kulturwarenindustrie.

9.3. Elektrolytische Halbzeugfertigung

9.3.1. Folien

Metallfolien lassen sich auf galvanoplastischem Wege diskontinuierlich oder kontinuierlich herstellen. In der Industrie haben sich die Verfahren zur kontinuierlichen elektrolytischen Herstellung von Folien durchgesetzt. Bei den kontinuierlichen Verfahren kommen zylinderförmige Katoden zum Einsatz. Die Katoden bestehen aus passiven Metallen, z. B. Titan, Chrom oder chromhaltigen Legierungen, auf denen die Metallschicht nur eine geringere Haftfestigkeit erreicht. Die geringe Haftfestigkeit ermöglicht ein kontinuierliches Abziehen der Folie. Während einer Umdrehung des Katoden-

zylinders muß die geforderte Schichtdicke der Folie erreicht sein. Die Foliendicke wird bestimmt durch

- Umfang der zylinderförmigen Katode,
- katodische Stromdichte,
- Abzugsgeschwindigkeit.

9.3.2. Siebe

Zum Herstellen von Metallsieben werden meist Metallplatten oder -zylinder als Katoden verwendet, deren Oberflächen mit einem punktförmigen Raster aus einem nichtleitenden Werkstoff bedeckt sind. Das Übertragen des Rasters auf die Katode erfolgt auf fotomechanischem Wege. Die Rasterpunkte (Löcher des späteren Siebes) werden in die Metallplatten eingeätzt und anschließend mit einem isolierenden Material ausgefüllt. Die Größe und Form der Rasterpunkte bestimmen die Art des Metallsiebes. Als Katodenwerkstoffe kommen vorwiegend passive Metalle zum Einsatz. Die katodische Abscheidung wird abgebrochen, wenn die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Das Metallsieb kann danach vom Grundmaterial abgezogen werden.

9.4. Überzugsgalvanoplastik

Die Überzugsgalvanoplastik wird hauptsächlich im Verschleißschutz und beim Regenerieren von Werkzeugen und Maschinenteilen angewendet.
Die Forderungen an die elektrolytisch erzeugte Metallschicht unterscheiden sich von den anderen galvanoplastischen Verfahren besonders durch

- gute Haftfestigkeit mit dem Grundwerkstoff,
- hohe Verschleißfestigkeit.

Für kunstgewerbliche Zwecke werden meist dünne und möglichst glatte Schichten abgeschieden, damit die Feinheiten der darunter verbleibenden Originale erkennbar bleiben.

9.5. Elektrolyte und Anwendungsgebiete

9.5.1. Kupfer

In der Kupfergalvanoplastik werden hauptsächlich saure Kupferelektrolyte auf Sulfat- oder Fluoroboratbasis angewendet (Zusammensetzung und Arbeitsbedingungen s. Abschn. 6.1.3.1. und 6.1.3.4.).
Zur Erhöhung der Härte, Feinkörnigkeit und Oberflächengüte bzw. zum Erreichen einer bestimmten Topographie werden dem Elektrolyt meist folgende organische Verbindungen in geringen Mengen (etwa 10 mg/l) zugegeben:

- Triäthanolamin,
- Phenol oder Phenolsulfonsäure,
- Glykokoll.

Die Schichten aus den sauren Kupferelektrolyten sind spannungsarm (innere Spannungen 1. Art) und besitzen meist eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit (90% des reinen Kupfers).
Die Härte der Kupferschichten kann durch organische Zusätze über HV = 1000 N/mm^2 gesteigert werden. Harte Kupferschichten weisen im allgemeinen eine verminderte elektrische Leitfähigkeit und geringe Bruchdehnung auf.

Mit Hilfe der Kupfergalvanoplastik aus sauren Kupferelektrolyten werden z. B. folgende Erzeugnisse hergestellt:

- Spritz- und Gießformen für Plaste,
- Druckplatten und ätzfähige Schichten auf Tiefdruckzylindern,
- Hohlleiter,
- Folien als Ausgangsmaterial für gedruckte Schaltungen,
- Prägeplatten (die Kupferschicht wird meist verchromt).

Entsprechend dem Verwendungszweck kommen Kupferschichten bis zu einer Dicke von 10 mm zum Einsatz.

9.5.2. Nickel

Für die Nickelgalvanoplastik kommen vorwiegend Nickelsulfat- oder Nickelsulfamatelektrolyte zur Anwendung (Zusammensetzung und Arbeitsbedingungen s. Abschn. 6.2.3.1. und 6.2.3.2.).
Nickelschichten aus zusatzfreien Elektrolyten, besonders aus den Sulfatelektrolyten, weisen relativ hohe innere Spannungen 1. Art auf und neigen zur Winkelschwäche.
Die Zusätze zu den Nickelelektrolyten der Galvanoplastik sollen vor allem die inneren Spannungen abbauen und zu einem feinkörnigen, unorientierten Gefüge führen. Außerdem werden Zusätze zur Erhöhung der Härte, der Verschleißfestigkeit und zum Verbessern der Oberflächengüte angewendet.

Die wichtigsten Zusätze sind

- Saccharin,
- Paratoluol,
- aromatische Sulfonsäuren.

Dem Nickelelektrolyt werden auch geringe Mengen von Kobaltsulfat oder Kobaltchlorid zugegeben. Aus diesem Elektrolyt entstehen harte, zähe, kobaltlegierte Schichten.

Nickel wird in der Galvanoplastik vor allem dann eingesetzt, wenn die mechanischen Eigenschaften, die Korrosions- und Wärmebeständigkeit des Kupfers für den vorgesehenen Verwendungszweck nicht ausreichen.

Hauptanwendungsgebiete sind

- Preß-, Gieß- und Spritzformen für Metalle und Plaste,
- Werkzeuge,
- Prägestempel,
- Druckplatten und Druckstöcke,
- Schallplattenshells,
- Folien,
- Siebe (z. B. für Trockenrasierapparate),
- Regenerieren von Werkzeugen und Maschinenteilen.

9.5.3. Eisen

Eisenelektrolyte haben sich in der Galvanoplastik noch nicht durchgesetzt. Sie werden nur für bestimmte Zwecke verwendet. Die Ursachen liegen vor allem in der Empfindlichkeit der Elektrolyte gegen Verunreinigungen und in der Bildung störender Eisen(III)-Ionen.
Die Eisengalvanoplastik hat hauptsächlich im Werkzeugbau und zum Regenerieren verschlissener Maschinenteile Bedeutung erlangt (Verstählen).
Die Eisenelektrolyte arbeiten auf der Basis von Eisen(II)-Verbindungen. Das Eisen(II)-Ion oxydiert sehr leicht zum Eisen(III)-Ion. In den Elektrolyten ist daher stets ein bestimmter Gehalt von Eisen(III)-Ionen vorhanden. Die Oxydation erfolgt hauptsächlich durch den Luftsauerstoff. Bei zu geringer Anodenfläche kann das Eisen(III)-Ion auch anodisch entstehen. Eisen(III)-Ionen verringern die katodische Stromausbeute und führen zu rauhen, spröden Schichten mit hohen inneren Spannungen 1. Art. Der kritische Eisen(III)-Gehalt liegt entsprechend dem Elektrolyttyp und den Forderungen an die Eisenschicht zwischen 0,5 und 3,0 g/l. Der Gehalt an dreiwertigem Eisen kann verringert werden, wenn der Elektrolyt bei einem Anoden-Katoden-Verhältnis > 1 durchgearbeitet wird oder Eisenspäne in den Elektrolyten eingebracht werden.

9.5.3.1. Eisenchloridelektrolyt

Die Hauptbestandteile der Eisenchloridelektrolyte sind Eisen(II)-chlorid und Salzsäure. Ein Zusatz von Mangan(II)-chlorid soll die Bildung von Eisen(III)-Ionen einschränken.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung:

Eisen(II)-chlorid	$FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$	300...600 g/l
Mangan(II)-chlorid	$MnCl_2 \cdot 4\ H_2O$	10...150 g/l
Salzsäure (konz.)	HCl	0,01 g/l
Arbeitsbedingungen		
pH-Wert		1
Temperatur		70... 95 °C
Katodische Stromdichte		10... 20 A/dm^2
	(in Sonderfällen	35 A/dm^2)
Verhältnis Anode : Katode		2 : 1 bis 1 : 1
Anodenwerkstoff		Reineisen kohlenstoffarmes Eisen

Die aus dem Chloridelektrolyt abgeschiedenen Eisenschichten weisen stets innere Spannungen 1. Art (Zugspannungen) auf. Die Härte der Eisenschichten beträgt, abhängig von der Art des Elektrolyts und den Abscheidungsbedingungen, HV = 1700 bis 3000 N/mm^2. Die Schichten sind meist wenig duktil und zeigen ein feldorientiertes Gefüge (FT-Typ).
Der Chloridelektrolyt ist sehr empfindlich gegen organische Verunreinigungen; die Schichten verspröden und weisen hohe innere Spannungen 1. Art auf. Einen ähnlichen Einfluß haben Elektrolytverunreinigungen von Metallen mit elektropositiverem Potential.
Dem Elektrolyt werden in speziellen Fällen aber auch organische Stoffe, z. B. Glyzerin oder Dextrin, zugegeben. Durch diese Zusätze werden die Schichten porös. Poröse Schichten eignen sich als Lagerwerkstoffe, da sie gute Notlaufeigenschaften besitzen (beim Ausfall der Schmierung wird durch Erwärmen des Lagers Schmiermittel aus den Poren der Schicht nachgeliefert).
Hauptanwendungsgebiete des Eisenchloridelektrolyts sind das

- Regenerieren von Maschinenteilen,
- Herstellen einfacher Galvanoformen.

9.5.3.2. Eisenfluoroboratelektrolyt

Die Hauptbestandteile des Fluoroboratelektrolyts sind Eisen(II)-fluoroborat, Borflußsäure und in vielen Fällen Alkalichloride.

■ Beispiel einer Elektrolytzusammensetzung:

Eisen(II)-fluoroborat	$Fe(BF_4)_2$	200...350 g/l
Borflußsäure	HBF_4	20... 50 g/l
Natriumchlorid		10 g/l
Arbeitsbedingungen		
pH-Wert		1
Temperatur		50... 70 °C
katodische Stromdichte		10... 25 A/dm^2
Verhältnis Anode : Katode		2 : 1 bis 1 : 1
Anodenwerkstoff		Reineisen
		kohlenstoffarmes Eisen

Die Eigenschaften der Eisenschichten aus dem Fluoroboratelektrolyt sind denen der Schichten aus dem Chloridelektrolyt ähnlich. Vorteile des Fluoroboratelektrolyts sind

- niedrigere Arbeitstemperatur,
- geringere Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen,
- niedrigere innere Spannungen 1. Art in der Schicht.

Eisenschichten aus dem Fluoroboratelektrolyt werden in der Überzugsgalvanoplastik (Regenerieren verschlissener Maschinenteile) und für einfache Galvanoformen eingesetzt.
Galvanoformen aus dem Eisenfluoroboratelektrolyt ergeben meist eine größere Maßhaltigkeit und Formtreue des Modells (geringe innere Spannungen 1. Art) als Eisenschichten aus dem Chloridelektrolyt.

10. Grundausrüstungen

Trotz unterschiedlicher Verfahren und Konstruktionen der Finalerzeugnisse bestehen oft gleiche Forderungen an die einzelnen Baugruppen. Sie kommen deshalb mit entsprechender funktioneller Gestaltung meist standardisiert und austauschbar als Grundausrüstungen zum Einsatz.
Mit den nachstehenden Ausführungen sollen die gegebenen Möglichkeiten aufgezeigt und damit die zweckmäßige Auswahl für einen rationellen Einsatz unterstützt werden.

10.1. Apparative Grundausrüstungen

10.1.1. Behälter

Als Behälterwerkstoffe werden vorwiegend Stahl, Chromnickelstahl und Plaste eingesetzt.
Steinzeug und Holz besitzen nur eine geringe Bedeutung, während das Anwenden von Titan noch auf Sonderfälle beschränkt bleibt.
Die Innenabmessungen der Behälter sind nach TGL 12948 gestuft.
Ausgehend von den max. Abmessungen eines bestückten Gestells für manuelle Beschickung - 600 mm lang, 400 mm breit, 600 mm hoch - mit einer max. Masse von 10 kg, wurden die Innenabmessungen des Grundbehälters für chemische und elektrochemische Prozesse mit 750 x 700 x 1000 mm und für die Vor- und Nachbehandlung zusätzlich mit 750 x 450 x 1000 mm festgelegt.
Die Stufung der Behälterlänge mit 750, 1500, 2250 und 3000 mm ermöglicht - abhängig von der geforderten Kapazität - das gleichzeitige Behandeln von 1 bis 4 Gestellen, Körben usw.
Die Behälter lassen sich mit den notwendigen, standardisierten Baugruppen zu dem für das Verfahren geeigneten Behälterapparat komplettieren.

10.1.1.1. Behälter aus Stahl

Zum Schutz gegen den Angriff von Säuren, Alkalien und atmosphärischer Korrosion sind die Stahlbehälter innen meist ausgekleidet und außen etwa 150 µm dick mit Epoxydharzfarbe beschichtet.

- Stahlbehälter

Sie finden nur als Außenbehälter für Apparate mit indirekter Beheizung sowie für Brünierapparate Verwendung.

■ Stahlbehälter, mit Hartgummi-Schutzauskleidung

Hartgummi (Hgi) etwa 5 mm dick aufvulkanisiert ist gegen alle Alkalien und nichtoxydierende Säuren bis 90 °C beständig. Die Hgi-Schutzauskleidung besitzt eine Durchschlagsfestigkeit > 5 kV/mm und gewährleistet gute elektrische Isolation gegen Irrströme und Erdschluß.

■ Stahlbehälter, mit Schutzauskleidung aus PVC-Weichfolie

Weichfolie aus Polyvinylchlorid (PVC-W) ist gegen Säuren sowie alkalische Lösungen geringerer Konzentration bis 55 °C beständig.

■ Stahlbehälter, mit Schutzeinsatz aus PVC-Weichfolie

Schutzeinsätze aus PVC-Weichfolie haben neben der Beständigkeit des PVC-W den Vorteil der leichten Austauschbarkeit.
Auf Maß zugeschnitten, überlappt geschweißt und an den Überlappstellen zusätzlich mit einer PVC-W-Schnur geschweißt, wird der Schutzeinsatz von der Lösung bzw. dem Elektrolyt an die Behälterwand gedrückt und mit Klammern aus Plast am Behälterrand befestigt.
Schutzeinsätze aus PVC-W werden z. B. an Stelle von Bleiblech für Innenbehälter von Verchromungsapparaten eingesetzt.

10.1.1.2. Behälter aus Chromnickelstahl

Behälter aus legierten, korrosionsbeständigen Stählen werden z. B. für das Beizen, Entgraten und Glänzen in chloridfreien Lösungen oder Elektrolyten eingesetzt. Chloride greifen die Legierung an und führen zu Lochfraßbildung. Chromnickelstahl, z. B. X 10 CrNiMoTi 18.11, wird für Innenbehälter bei indirekter Beheizung oder für spezielle Apparate verwendet. Die Schweißnähte werden zum Vermeiden von interkristalliner Korrosion geschliffen, poliert und möglichst noch gebeizt.

10.1.1.3. Behälter aus Plast

Plaste sind gegen aggressive Chemikalien weitgehend unempfindlich, besitzen eine hohe elektrische Isolationsfestigkeit und geringe Wärmeleitfähigkeit. Sie lassen sich gut formen und aus Halbzeugen rationell durch Umformen und Fügen (Schweißen) zu fast wartungsfreien Behälterkonstruktionen verarbeiten. Für galvanotechnische Prozesse sind besonders die nachstehenden Plastbehälterarten geeignet.

■ Behälter aus glasfaserverstärktem Polyester (GUP)

Die selbsttragenden GUP-Behälter werden nach dem Faser-Harz-Spritzverfahren oder im Handauflege- bzw. Kontaktverfahren hergestellt.

Beim Faser-Harz-Spritzverfahren erfolgt das Auftragen der Laminatschichten auf die vorbereitete Form mit Spritzmaschinen. Geschnittene Glasfaserrovings, Polyesterharz, Härter und Beschleuniger werden dabei getrennt zugeführt.
Beim Handauflegeverfahren bestehen die Laminatschichten aus Glasfasermatten bzw. -gewebe. Das Tränken der Schicht erfolgt mit Polyesterharz einschließlich Härter und Beschleuniger.
Wanddicken von 5 bis 10 mm, eingearbeitete Stahlprofile zur Versteifung und eingespritzte Behälterfüße sind für Behälter bis 1000 mm Höhe und Fassungsvermögen bis 2000 l üblich.
Behälter über 1000 mm Höhe und mehr als 2000 l Inhalt werden meist in ein Stützgerüst eingesetzt oder mit losen Versteifungselementen aus Profilstahl versehen.
GUP-Behälter können für Lösungen und Elektrolyte, die keine oxydierenden Säuren enthalten, von pH 1 bis 10 mit Temperaturen bis 65 °C verwendet werden.

■ Behälter aus Polyethylen (PE)

Die Polyethylenbehälter werden aus PE-Pulver meist im Rotationsformverfahren in beheizten Formen hergestellt.
Behälter aus Polyethylen niedriger Dichte (PE-ND) sind bei Temperaturen bis 70 °C und Behälter aus PE hoher Dichte (PE-HD) bei Temperaturen bis 80 °C für alle Lösungen und Elektrolyte geeignet, die keine oxydierenden Säuren enthalten.
Ausgehend vom Rotationsformverfahren, finden diese Behälter besonders für Volumen von 10 bis über 1000 l Anwendung.

■ Behälter aus Thermoplasthalbzeugen

Themoplasthalbzeuge aus PVC-H, PE-ND, sowie Polypropylen (PP) lassen sich gut formen und fügen. Sie sind außerdem bis zu den nachstehenden Temperaturen gegen alle Lösungen und Elektrolyte ohne oxydierende Säuren (PVC-H auch gegen oxydierende Säuren) beständig.

PVC-H $\leqq$ 55 °C; PE-ND $\leqq$ 70 °C; PE-HD $\leqq$ 80 °C; PP $\leqq$ 100 °C

Thermoplasthalbzeuge werden wegen der relativ hohen Verarbeitungskosten vorwiegend für die Herstellung von Spezialbehältern verwendet.

■ Behälter aus Verbundplast-Werkstoffen

Verbundplastbehälter bestehen aus einer relativ dünnen Schicht eines Thermoplasthalbzeugs (Liner) mit einer Ummantelung aus glasfaserverstärktem Polyester. Ihre Beständigkeit gegen Lösungen und Elektrolyte ist vom verwendeten Liner und seiner maximalen Dauerbelastungstemperatur abhängig. Die Festigkeit und Stabilität des Behälters wird ausschließlich von der

Dicke und Form der GUP-Beschichtung und ihren eingearbeiteten Versteifungselementen bestimmt. Als Verbundplast-Werkstoffe werden PVC-H/GUP, PE-ND/GUP, PE-HD/GUP und PP/GUP verwendet.
Die Verbundplastbehälter entsprechen in Größe, Form und Ausführung den GUP-Behältern.

10.1.2. Beheizung

Das Beheizen der Lösungen und Elektrolyte erfolgt mit Heizeinrichtungen für Dampf, Heißwasser oder Elektroenergie. Gasheizeinrichtungen sind für das Beheizen von Galvanisierapparaten aus arbeitsschutz- und sicherheitstechnischen Gründen nicht mehr zugelassen.
Die Heizeinrichtungen zum Beheizen von Lösungen und Elektrolyten bestehen aus den Heizkörpern, der Temperaturregelung sowie Relais, Schützen und Ventilen.
Zum Beheizen auf Arbeitstemperatur ist dem Flüssigkeitsvolumen während der Anheizzeit t_A die Wärmemenge Q_H zuzuführen.

$$Q_H = \frac{V \cdot \varrho \cdot c \ (\vartheta_2 - \vartheta_1)}{\eta_w \cdot t_A} \text{ in kJ/h} \qquad (10.1)$$

V Flüssigkeitsvolumen l
ϱ Dichte (kg/l) der Lösung oder des Elektrolyts
c spezifische Wärmekapazität kJ/(K · kg)
η_w Wärmewirkungsgrad
ϑ_2 Arbeitstemperatur °C
ϑ_1 Ausgangstemperatur °C
t_A Anheizzeit h

Behälter, wärmeisoliert $\eta_W = 0{,}87$; nichtisoliert $\eta_W = 0{,}78$.

Spezifische Wärmekapazität c

Lösung, Elektrolyt	c kJ/(K · kg)
Trichlorethylen	0,93
Tetrachlorethylen (Perchlorethylen)	0,91
Entfettungslösungen, alkalisch	4,10
Entfettungselektrolyte	4,20
Heißspülen	4,20
Aluminiumbeizlösung	3,40
Aloxydelektrolyt	3,95
Chromelektrolyt	3,90
Kadmiumelektrolyt, zyanidisch	3,95
Kupferelektrolyt, zyanidisch	4,00
sauer	4,25

Lösung, Elektrolyt	c kJ/(K · kg)
Nickelelektrolyt	4,00
Messingelektrolyt, zyanidisch	4,00
Zinkelektrolyt, zyanidisch	4,20
sauer	3,65
Zinnelektrolyt, alkalisch	4,10
sauer	4,05

Beispiel: Berechnung der Wärmemenge zum Beheizen eines wärmeisolierten Vernicklungsapparats mit den Abmessungen 1500 x 700 x 1000 mm.

$V = 950\ l$ $\varrho = 1{,}20\ kg/dm^3$ $\vartheta_2 = 55\ ^\circ C$ $\vartheta_1 = 20\ ^\circ C$

$t_A = 2\ h$ $\eta_W = 0{,}87$

$$Q_H = \frac{950 \cdot 1{,}20 \cdot 4{,}19\ (55-20)}{0{,}87 \cdot 2} \approx 94\ 000\ kJ/h$$

10.1.2.1. Beheizungsarten

Nach der Art der Wärmeübertragung werden unterschieden:

■ Direkte Beheizung

Die Heizkörper sind in den Arbeitsbehälter eingebaut. Es erfolgt ein direkter Wärmeübergang an das Flüssigkeitsvolumen (z. B. Vernicklungsapparat mit den Heizkörpern im Elektrolyt). Die direkte Beheizung besitzt einen hohen wärmewirtschaftlichen Wirkungsgrad, läßt sich gut in den Behälter einbauen und mit geringem Aufwand regeln.

■ Indirekte Beheizung

Die Heizkörper geben ihre Wärme an ein Heizmedium außerhalb des Arbeitsbehälters ab. Das Übertragen der Wärme an das Flüssigkeitsvolumen im Arbeitsbehälter erfolgt mit Wärmedurchgang (z. B. Verchromungsapparat mit den Heizkörpern im Wasser des Außenbehälters zum Beheizen des Elektrolyts im Innenbehälter).
Die indirekte Beheizung wird nur eingesetzt, wenn aggressive Lösungen oder Elektrolyte bei direkter Beheizung die Lebensdauer der Heizeinrichtungen unvertretbar verkürzen würden.

10.1.2.2. Heizeinrichtungen für Dampf und Heißwasser

Dampf und Heißwasser sind zum Beheizen großer Volumen wegen der zu übertragenden hohen Wärmemengen besonders geeignet. Die Rohrleitungen für das Beheizen mit Dampf oder Heißwasser werden meist über den Behälterrand geführt. Damit lassen sich Durchbrüche und Abdichtungen am Behälter sowie das Auslaufen des Behälterinhalts vermeiden. Zum Verhindern von Kondenswasserstau ist jedoch ein Mindestdampfdruck von etwa 0,1 MPa Überdruck erforderlich.

■ Direkte Beheizung

Für die direkte Beheizung kleiner und mittlerer Volumen können in den Behälter Heizkörper (Heizschlangen, Heizregister) eingebaut werden aus

- Stahlrohr, z. B. zum Beheizen von Wasser sowie von alkalischen, zyanidischen Lösungen und Elektrolyten mit Dampf bzw. Heißwasser bis 1,6 MPa Überdruck;
- Bleirohr (PbSn 4), z. B. zum Beheizen von sauren Lösungen und Elektrolyten mit Dampf bis 0,2 MPa Überdruck;
- Stahlrohr, homogen verbleit, z. B. zum Beheizen von sauren Lösungen und Elektrolyten mit Dampf bzw. Heißwasser bis 1,6 MPa Überdruck bei Temperaturen des Heizmediums bis etwa 130 °C;
- Stahlrohr, beschichtet mit PTFE (Polytetrafluorethylen), z. B. zum Beheizen von organischen Lösemitteln, Säuren (auch Flußsäure und Salpetersäure) oder Alkalien mit Dampf bzw. Heißwasser bis 1,6 MPa Überdruck bei Temperaturen des Heizmediums bis etwa 200 °C (auf spezielle Anwendungsgebiete beschränkt);
- Titanrohr, z. B. zum Beheizen von schwefel-, phosphor- oder chromsauren Lösungen und Elektrolyten mit Dampf bzw. Heißwasser (auf spezielle Anwendungsgebiete beschränkt).

■ Indirekte Beheizung mit Außen-/Innenbehälter

Wegen des schlechten wärmewirtschaftlichen Wirkungsgrades wird diese Beheizungsart nur für spezielle Anwendungsfälle, z. B. Verchromen, chemisch oder elektrolytisch Glänzen und Volumen bis etwa 1500 l, vorgesehen.
Wärmeübertrager können zum wirtschaftlichen Beheizen von Volumen über 3000 l, z. B. von Elektrolyten der Galvanisierautomaten, eingesetzt werden. Der Elektrolyt wird dabei aus dem Arbeitsbehälter über den Filter und Wärmeübertrager in den Arbeitsbehälter zurückgepumpt, während der Dampf im Wärmeübertrager hierzu entgegenströmt.
Außerhalb des Arbeitsbehälters erfolgt im Wärmeübertrager ein Wärmedurchgang vom Heizmedium an den durchströmenden Elektrolyt.

Rohrbündel-Wärmeübertrager aus Stahl werden vorwiegend zum Beheizen alkalischer, zyanidischer Lösungen und Elektrolyte verwendet.

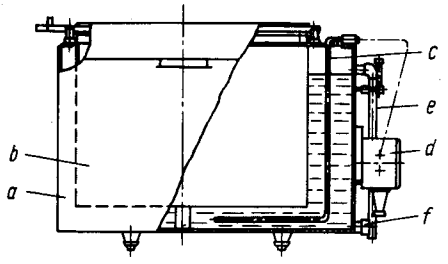


Bild 10.1
Indirekte elektrische Beheizung
a Außenbehälter
b Innenbehälter
c Heizkörper
d Anschlußkasten
e Überlauf
f Ablauf

Sie sind für die üblichen Wärmeübertragungsflächen von 2 bis 50 m^2 und zulässige Betriebsdrücke von 0,1 bis 4 MPa Überdruck bei 400 °C mit ausziehbar eingebautem Rohrbündel und geschweißtem Schwimmkopf für Innenrohre mit 25 mm Außendurchmesser nach TGL 20784, Bl. 3, standardisiert.

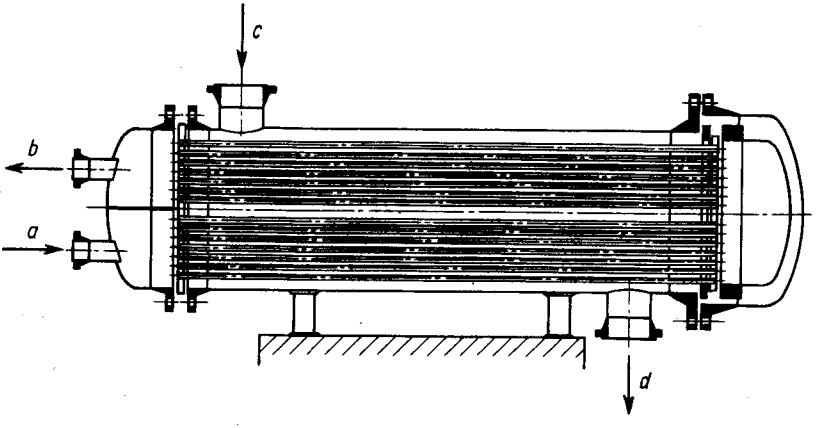


Bild 10.2. Rohrbündel-Wärmeübertrager mit ausziehbar eingebautem Rohrbündel und Schwimmkopf
a Elektrolyt, kalt
b Elektrolyt, warm
c Dampf
d Kondensat

Bei diesem Wärmeübertrager wird die zu beheizende Flüssigkeit durch parallel angeordnete Rohre geführt, die als Rohrbündel in ebenen, runden Rohrböden zusammengefaßt sind. Das Rohrbündel sitzt abgedichtet in einem runden Gehäuse (Mantel), durch das Heißwasser oder Dampf strömt. Es erfolgt Wärmedurchgang vom Heizmedium durch die Wandfläche der Rohre an die zu beheizende Flüssigkeit.
Entsprechend ihrer Verwendung werden für die Innenrohre bzw. das Gehäuse des Wärmeübertragers Stahl oder Chromnickelstahl (X 8 CrNiTi 18.10 bzw. X 8 CrNiMoTi 18.11) verwendet.

Wärmeübertrager aus imprägniertem Elektrographit (Korobon) finden meist Einsatz zum Beheizen von nichtoxydierenden Säuren, sauren Lösungen und Elektrolyten.
Sie bestehen aus zwei getrennten Kammersystemen rechteckigen Querschnitts ohne oder mit abnehmbaren Stirnwänden.
Plättenwärmeübertrager aus imprägniertem Elektrographit mit abnehmbaren Stirnwänden nach TGL 21444, Bl. 4, können abhängig vom zu beheizenden Medium mit Temperaturen bis max. 200 °C beansprucht werden. Der max. Betriebsdruck beträgt für ungespannte Flüssigkeit 0,3 MPa Überdruck und für gespannte Flüssigkeiten bzw. Dampf 0,05 MPa Überdruck. Am Wärmeübertrager hat der Dampfanschluß oben zu erfolgen, damit das Kondensat nach unten abfließen kann. Die zu erwärmende Flüssigkeit (Elektrolyt) ist dagegen von unten zuzuführen, um ein Entweichen von eingeschlossener Luft nach oben zu ermöglichen. Nach dem Wärmeübertrager muß ein freier Auslauf in den Arbeitsbehälter gesichert sein, so daß der zulässige Betriebsdruck nicht überschritten wird.
Die max. Strömungsgeschwindigkeiten sollen für Flüssigkeiten 1 m/s und für Dampf 10 m/s nicht übersteigen. In Abhängigkeit von der Kammerhöhe und dem Strömungsquerschnitt sind z. B. folgende max. Durchsatzmengen möglich:

Kammerhöhe in mm	20	60
Strömungsquerschnitt in m^2	0,005	0,015
Durchsatzmengen in m^3/h		
- Flüssigkeiten	18	54
- Dampf	180	540

10.1.2.3. Elektrische Heizeinrichtungen

Elektrische Heizeinrichtungen werden vorwiegend zum direkten Beheizen von Volumen bis 2000 l eingesetzt, wenn Dampf oder Heißwasser nicht zur Verfügung stehen.
Zum Verringern der Wärmeverluste sind für Arbeitstemperaturen > 50 °C die Behälter mit Wärmeschutzisolation auszuführen.
Die Heizkörper werden grundsätzlich von oben in den Behälter eingehangen und meist auf den Behälterrand montiert.
Es finden folgende Heizkörperarten Anwendung:

- Heizpatronen

Die Heizleiter werden in keramischen Isolierkörpern geführt. Ein Schutzrohr von etwa 50 mm Durchmesser aus Stahl, Stahl mit Bleischutzüberzug, Chromnickelstahl, für spezielle Anwendungsgebiete auch aus Quarz, Keramik oder Titan umhüllt die Gliederheizkörper (Isolierkörper mit eingezogenen Heizleitern).

■ Rohrheizkörper

Die Heizleiter liegen in Isoliermaterial eingebettet in einem Schutzrohr von etwa 10 mm Durchmesser aus Chromnickelstahl X 8 CrNiMoTi 18.11. Für den Einsatz in sauren Elektrolyten kann zusätzlich ein Bleischutzrohr aufgezogen werden.
Die Rohrheizkörper bestehen aus dem Anschlußkopf und dem schleifenförmig gebogenen Heizrohr. Sie werden grundsätzlich an den Stirnseiten des Behälters eingehangen und mit dem Anschlußkopf auf dem Behälterrand montiert. Meist wird zur guten Wärmeverteilung eine Bauform verwendet, bei der das Heizrohr an der Behälterstirnwand nach unten und dann abgewinkelt parallel zum Behälterboden verläuft. Für Verfahren mit Schlammabsatz am Behälterboden ist eine Bauform einzusetzen, bei der das Heizrohr nur in Schleifen parallel zur Behälterstirnwand geführt wird.

■ Leistung elektrischer Heizeinrichtungen

Die Leistung bzw. der Anschlußwert für das elektrische Beheizen ergibt sich nach der Gleichung

$$P = \frac{V \cdot \varrho \cdot c \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1)}{3600 \cdot \eta_w \cdot t_A} \quad \text{in kW (1 kWh } \hat{=} \text{ 3600 kJ)} \qquad (10.2)$$

Für den im Abschn. 10.1.2. aufgezeigten Vernicklungsapparat beträgt die Leistung für direkte elektrische Beheizung

$$P = \frac{950 \cdot 1{,}20 \cdot 4{,}10 \cdot (55-20)}{3600 \cdot 0{,}87 \cdot 2} \approx 26{,}1 \text{ kW}$$

Praktisch werden dazu sechs Rohrheizkörper 4 kW, 220 V in zwei Gruppen von je drei Heizkörpern an den Stirnseiten des Behälters montiert und in Sternschaltung angeschlossen.
Die geringere Anschlußleistung von 24 kW ergibt gegenüber der vorgesehenen Anheizzeit von 2 Stunden eine um etwa 11 Minuten verlängerte Anheizzeit.

$$t_A = \frac{26{,}1 \cdot 2}{24} = 2{,}18 \text{ h} = 2 \text{ h } 11 \text{ min}$$

10.1.3. Kühlung

Die Elektrolyte werden durch den Elektrolysestrom erwärmt. Die erzeugte Wärmemenge ist abhängig von der elektrischen Arbeit

$U \cdot I \cdot t$.

Die bei der Elektrolyse entwickelte Wärmemenge errechnet sich zu

$$Q_E \approx U \cdot I \cdot t \quad \text{in W} \cdot \text{h}$$
$$U \cdot I \cdot t \cdot 3{,}6 \quad \text{in kJ} \qquad (1 \text{ Wh} = 3{,}6 \text{ kJ}) \qquad (10.3)$$

Bezogen auf das Volumen V in l, die Dichte ϱ in kg/l und die spezifische Wärmekapazität c in kJ/(K · kg), ergibt sich für den Elektrolyt eine Temperaturerhöhung von

$$\Delta\vartheta = \frac{U \cdot I \cdot t \cdot 3{,}6}{V \cdot \varrho \cdot c} \text{ in K} \qquad (10.4)$$

Demgegenüber treten, abhängig von der Arbeitstemperatur der Elektrolyte und Lösungen, Wärmeverluste durch Strahlung und Verdunstung ein.
Die Verluste durch Wärmestrahlung werden von der Fläche der Behälterwand, der Temperaturdifferenz zwischen Arbeits- und Raumtemperatur sowie der Behälterausführung beeinflußt.
Die Strahlungsverluste in kJ/h können für Stahlbehälter ohne Auskleidung und Wärmeschutz annähernd ermittelt werden aus der Beziehung

Behälterfläche (m^2) x Temperaturdifferenz (K) x 40 kJ/m^2·K·h

Die Strahlungsverluste werden durch Behälterauskleidungen um 10 bis 20% und durch das Anbringen von Wärmeschutzen um 30 bis 50% verringert.
Die Verdunstungsverluste sind von der Art der Flüssigkeit und deren Oberfläche sowie der Arbeitstemperatur abhängig. Für die üblichen Elektrolyte und Lösungen betragen die Verdunstungsverluste über der Flüssigkeitsoberfläche ohne Randabsaugung z. B.

bei 50 °C etwa 4 l/m^2·h,
80 °C etwa 8 l/m^2·h.

Beim Verdunsten dieser Flüssigkeitsmengen entstehen Wärmeverluste von etwa 2250 kJ/l (Verdunstungswärme).
Bei Apparaten mit Randabsaugung erhöhen sich die Verluste um 50 bis 100%, während sie bei abgedeckten Behältern um 30 bis 60% reduziert werden können.
Apparate für Galvanisierverfahren mit niedrigen Arbeitstemperaturen (z. B. Verzinken, Verkadmen, Aloxydieren), aber auch Elektrolyte, die bei höheren Temperaturen und Stromdichten in einem begrenzten Temperaturbereich arbeiten (z. B. Chrom- und Polierelektrolyte), müssen gekühlt werden.
Als Kühlmittel wird Frischwasser mit 10 bis 18 °C verwendet, das anschließend als Spülwasser zu nutzen ist. Wegen der teilweise geringen Temperaturdifferenz gegenüber den Arbeitstemperaturen der Elektrolyte sind oft erhebliche Kühlwassermengen und große Kühloberflächen erforderlich; für Zink-, Kadmium- oder Aloxydelektrolyt z. B. 1,4 bis 2,2 l/h Kühlwasser je 1 Elektrolyt bei einer Kühloberfläche von 0,12 bis 0,15 dm^2/l für Zink- und Kadmiumelektrolyt bzw. 0,35 bis 0,40 dm^2/l für Aloxydelektrolyt.
Größere Wärmemengen können mit relativ geringen Kühlwasserverlusten auch in Kleinkühltürmen für 6 bis 100 m^3/h Wasserdurchsatz abgeführt werden.
Im Kühlturm rieselt das erwärmte Wasser über Kontaktkörper nach unten,

während im Gegenstrom dazu ein Axiallüfter durch die Kontaktkörper Luft nach oben saugt. Das Wasser gibt die Wärme durch Konvektion und Verdunstung an die Luft ab, die an der Wasseroberfläche entlanggeführt wird. Der Wasserverlust durch Verdunsten beträgt etwa 5%.
Das Kühlen der Elektrolyte kann wie beim Beheizen direkt durch in die Arbeitsbehälter eingebaute Kühlregister bzw. indirekt in Apparaten mit Außen- und Innnenbehälter oder mit Wärmeübertragern erfolgen.
Für die technische Ausführung von Kühleinrichtungen gelten sinngemäß die gleichen Grundsätze wie für die Heizeinrichtungen.

10.1.4. Elektrolyt- und Werkstückbewegung

Durch die Elektrolyt- und Werkstückbewegung wird beim Arbeiten mit hohen Stromdichten der Elektrolytaustausch an der Katode beschleunigt. Die katodische Diffusionsschicht sowie die Polarisation können damit beeinflußt und die Wasserstoffbläschen von der Katodenoberfläche abgestoßen werden.

■ Elektrolytbewegung

Elektrolytbewegung ist möglich durch

- Einblasen von ölfreier Gebläseluft,
- kontinuierliches Umpumpen des Elektrolyts.

Ölfreie Gebläseluft kann durch am Behälterboden verlegte Luftrohrleitungen aus PVC-H zur Elektrolytbewegung, z. B. in saure Kupferelektrolyte oder netzmittelfreie Nickelelektrolyte, eingeblasen werden.
PVC-H-Rohr wird dazu - in Abständen von 30 mm und einem Winkel von 45° zur Senkrechten nach unten mit Bohrungen von etwa 2 mm Durchmesser versehen - 50 mm über dem Behälterboden in säurefesten Aufnahmen geführt. Abhängig vom Verfahren sind 3 bis 12 m^3/h Gebläseluft für 1 m Katodenschiene erforderlich. Vor dem Einleiten in den Elektrolyt ist die Luft mit einem Luftfilter von Staub und Schwebeteilchen zu reinigen.
Die Elektrolytbewegung durch kontinuierliches Umpumpen wird in den Filterkreislauf einbezogen, wenn an die Reinheit des Elektrolyts ohnehin besondere Forderungen zu stellen sind, z. B. Elektrolyte zum Abscheiden glänzender Schichten mit hohen Stromdichten. Der Elektrolyt wird am Boden des Behälters angesaugt und von der Filterpumpe über den Filter in den Katodenraum des Behälters zurückgedrückt. Filtrationsraten von 1 bis 3 sind üblich (s. Abschn. 10.1.5.).

■ Werkstückbewegung

Die Werkstücke können auf den Gestellen parallel bzw. rechtwinklig zu den Anoden sowie horizontal, vertikal oder rotierend im Elektrolyt bewegt werden. Durch das Bewegen der Werkstücke wird an der Katodenoberfläche

der Elektrolytaustausch erhöht. Für dekoratives Beschichten ist die horizontale oder vertikale Bewegung parallel zu den Anoden mit Geschwindigkeiten von 3 bis 6 m/min üblich.
Das Durchkontaktieren von Leiterplatten erfolgt mit horizontaler Bewegung rechtwinklig zu den Anoden. Der Elektrolyt durchströmt die Plattenbohrungen und ergibt die erforderliche Schichtdickenverteilung.
Zum Abscheiden von Schichten gleicher Dicke werden zylindrische Werkstücke, z. B. Kolben von Kraftfahrzeugmotoren, teilweise rotierend im Elektrolyt bewegt.
Die Elektrolyt- oder Werkstückbewegung hat, bezogen auf das Verfahren, nach Vorschrift zu erfolgen. Zur Intensivierung der Bewegungsvorgänge an der Katodenoberfläche ist für Elektrolyte, die mit hohen Stromdichten arbeiten, teilweise auch die gleichzeitige Bewegung des Elektrolyts und des Werkstücks erforderlich.

10.1.5. Filtereinrichtungen

Glänzende, porenfreie Schichten lassen sich mit hohen Stromdichten nur aus Elektrolyten abscheiden, die frei von Verunreinigungen sind.
Abhängig vom Verfahren und dem Verunreinigungsgrad, wird das Elektrolytvolumen stündlich einmal oder mehrmals gefiltert. Die Häufigkeit der Filtration des Elektrolytvolumens innerhalb einer Stunde wird als Filtrationsrate bezeichnet.
Üblich sind Filtrationsraten von 1 bis 3.
Filtereinrichtungen bestehen aus dem Filter, der Filterpumpe und den dazugehörigen Rohrleitungsbauteilen.

■ Filterarten

Die Filter werden, abhängig von der Form des Filtermittelträgers, als Scheiben- oder Kerzenfilter bezeichnet.
Bei dem Scheibenfilter liegt das Filtermittel horizontal zwischen den im Filtergehäuse übereinander angeordneten runden Filterscheiben. Filterscheiben und Filtermittel werden abwechselnd zu einer zylindrischen Säule aufgeschichtet und als "Filterpaket" mit einer eingesetzten Spindel direkt oder über Spannvorrichtungen im Filterdeckel gegeneinander verspannt.

Beim Filtern fließt der Elektrolyt im Filtergehäuse unter dem Druck der Pumpe durch das aufgelegte Filtermittel.
Verunreinigungen, die größer als die Feinheit (Maschenweite) des Filtermittels sind, werden zurückgehalten und bilden den "Filterkuchen". Der Scheibenfilter kann mit angeschwemmten Filterhilfsmitteln betrieben werden. Zum Reinigen durch Rückspülen mit Wasser ist er nur bedingt geeignet.

Das Reinigen erfolgt deshalb durch schnellen Austausch des gesamten Filterpakets und anschließendes Auswaschen der Gewebescheiben.

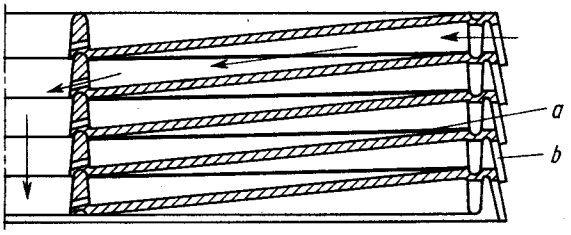


Bild 10.3
Funktionsprinzip Scheibenfilter
a Filtermittel
b Filterscheibe

Bei dem Kerzenfilter bilden mehrere aneinandergereihte Plastformteile strumpfähnlich mit dem Filtergewebe überzogen die senkrecht im Filtergehäuse stehenden Filterkerzen.
Als Filterkerzen finden auch zylindrische Wickel aus synthetischen Fasern Verwendung.
Beim Filtern drückt der Elektrolyt das Filtergewebe an den Umfang des Plastformteils der Filterkerze an und fließt hindurch. Die Verunreinigungen werden vom Filtermittel und falls erforderlich von dem angeschwemmten Filterhilfsmittel zurückgehalten.

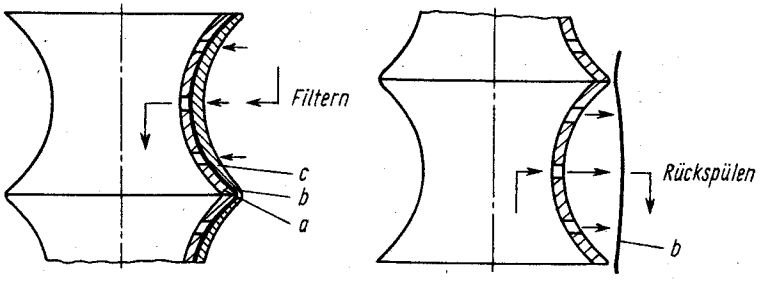


Bild 10.4. Funktionsprinzip Kerzenfilter
a Plastformteil
b Filtermittel
c Filterhilfsmittel

Beim Rückspülen mit Wasser in umgekehrter Strömungsrichtung wird das Filtergewebe vom Plastformteil der Filterkerze abgehoben, der Filterkuchen fällt ab und kann ausgespült werden. Der Kerzenfilter ist deshalb für das Anschwemmen von Filterhilfsmitteln und zum Rückspülen besonders geeignet.
Kerzenfilter mit angeschwemmten Filterhilfsmitteln werden im Dauerbetrieb genutzt, um das Abfallen des Filterkuchens zu vermeiden.

■ Filtermittel

Als Filtermittel werden vorwiegend Gewebe aus synthetischen Fasern mit Feinheiten von 25 bis 30 µm verwendet. Die Randfasern der Gewebescheiben verschweißen beim thermischen Ausschneiden aus der Gewebebahn untereinander und erhöhen damit die Festigkeit gegen Einreißen. Als Filtermittel finden Anwendung

Faserstoff	pH-Bereich	max. Temperatur
Polyamid (z. B. Dederon)	alkalisch	80 °C
Polyvinylchlorid (z. B. Piviacid)	alkalisch/sauer	55 °C
Polyacrylnitril (z. B. Wolpryla)	sauer	140 °C (fixiert)
Polyester (z. B. Grisuten)	sauer	160 °C (fixiert)

Filterpapier wird in Druckfiltern meist in Kombination mit untergelegten Gewebescheiben eingesetzt, um die Filterfeinheit auf etwa 5 bis 10 µm zu verbessern.

■ Filterhilfsmittel

Filterhilfsmittel werden aus einem gesonderten Behälter auf das Filtermittel angeschwemmt (Anschwemmfilter).
Die angeschwemmte Schicht hält feinste Feststoffe mechanisch zurück oder bindet sie durch Adsorption.
Meist werden verwendet

- Gemische von Asbestflocken und Zelluloseflocken mit 100 bis 300 g/m^2 Filterfläche zur Feinstfiltration,
- Kieselgur unterschiedlicher Körnung mit 100 bis 500 g/m^2 Filterfläche für eine gute Filtration mit adsorptiver Wirkung,
- Aktivkohle mit 300 bis 500 g/m^2 Filterfläche für das zusätzliche Aufschwemmen auf eine bereits vorhandene Schicht zur Aktivkohlebehandlung des Elektrolyts.

■ Filterpumpen

Als Filterpumpen werden fast ausschließlich elektrisch angetriebene Kreiselpumpen eingesetzt.
Der zu filternde Elektrolyt beeinflußt mit seiner Zusammensetzung und Arbeitstemperatur entscheidend die Wahl des Werkstoffs und der Konstruktion für die einzusetzende Filterpumpe.

Verwendet werden z. B.

- magnetisch gekuppelte Kreiselpumpen aus Plast
  (Antrieb des von Plast (PTFE, PP) umhüllten Laufrades durch einen außerhalb des Pumpengehäuses laufenden magnetischen Rotor),

- Kreiselpumpen aus Plast (PE, PP, PTFE) mit Gleitringdichtung aus Hartporzellan oder Spezialgraphit
- Kreiselpumpen aus Grauguß,Cr/Ni-Stahl, Epoxidharz oder Steinzeug mit Stopfbuchse.

10.1.6. Absaugeinrichtungen

Beim Galvanisieren entstehen an den Flüssigkeitsoberflächen der Behälter sowie beim Ausheben der Teile aus den Flüssigkeiten Gase, Dämpfe bzw. Nebel und führen zur Verunreinigung der Luft mit gesundheitsschädlichen Stoffen.
Die Arbeitsräume für galvanotechnische Prozesse müssen deshalb so entlüftet und wieder belüftet werden, daß der Gehalt an gesundheitsschädlichen Stoffen die in den arbeitshygienischen Normativen festgelegten Werte nicht übersteigt.
Für die von Absauganlagen abgeführte Luft ist einwandfreie Frischluft zugfrei zuzuführen, die in der kalten Jahreszeit auf mindestens 18 °C vorgewärmt sein muß.
Gase, Dämpfe und Nebel müssen an der Entstehungsstelle durch Randabsaugung wirksam abgesaugt werden. Die Abluft zyanidischer Lösungen ist getrennt von der Abluft saurer Lösungen abzuführen (Blausäurebildung!).
Zum Reduzieren der abzusaugenden Luftmenge kann mit einer Überblaseinrichtung ein Luftschleier über die Elektrolytoberfläche gelegt werden (erforderlicher Druck im Überblasrohr etwa 5 kPa, Überblasluft etwa 1 bis 2% der abzusaugenden Luftmenge).
Besonders beim Verchromen und Aloxydieren wird das Verspritzen des Elektrolyts durch austretende Gasbläschen vermieden,und eine erheblich geringere Absaugleistung ist erforderlich, wenn die Elektrolytoberfläche mit Schaum oder Plastkugeln abgedeckt wird.
Die Schaumdecke soll etwa 20 mm dick sein und wird mit Netzmitteln erzeugt, die gegen den Elektrolyt beständig sind.
Geblasene Kugeln aus Polyprophylen, mit 15 bis 50 mm Durchmesser, bis 100 °C beständig, ein- bis zweischichtig aufgelegt, reduzieren außerdem die Wärmeverluste des Elektrolyts durch Strahlung.
Ausgehend von der Zusammensetzung, dem Schadstoffgehalt und den Arbeitsbedingungen der Lösungen und Elektrolyte sind die aus der Flüssigkeitsoberfläche austretenden Gase, Dämpfe und Nebel mit unterschiedlichen Erfassungsgeschwindigkeiten von der Randabsaugung abzuführen.
Die Bauteile für Absaugleitungen aus Blech oder Plast sind mit ihren Abmessungen in den Fachbereichsstandards genormt. Absaugleitungen aus Plast (PVC-H) sind zum Absaugen aller Lösungs- und Elektrolytnebel bis 60 °C geeignet.
Rohrleitungen aus Blech können für alkalisch, zyanidische, aber nicht für säurehaltige Abluft (außer Chromsäure) eingesetzt werden.

Abhängig von den Durchmessern der Absaugleitungen wurden die zugehörigen Lüfter aus Plast (PVC-H) bzw. Stahlblech mit den Abmessungen, den Fördermengen (m^3/h) und dem Gesamtdruck (mm WS) standardisiert.
Lüfter aus Plast (PVC-H) sind für säurehaltige Abluft bis 60 °C, Lüfter aus Stahlblech mit Hartgummibeschichtung für säurehaltige Abluft (außer Chromsäure) bis 90 °C und Lüfter aus Stahlblech für alkalisch, zyanidische sowie chromsaure Abluft verwendbar.

10.2. Elektrische Ausrüstungen

10.2.1. Galvanikgleichrichter

Für galvanotechnische Prozesse - bei Gleichströmen von 10 bis 10 000 A und Spannungen von 2 bis 40 V - werden als Spannungsquellen Galvanikgleichrichter eingesetzt.
Im Gleichrichter wird Dreiphasen-Wechselstrom aus dem Netz mit Gleichrichterelementen in Gleichstrom umgewandelt. Als Gleichrichterelemente sind in Galvanikgleichrichtern Selenplatten oder Siliziumdioden eingesetzt.

■ Galvanikgleichrichter mit Selenplatten
Selen-Gleichrichtergeräte zeichnen sich durch einfachen konstruktiven Aufbau, Unempfindlichkeit gegen Überlastungen und einen niedrigen Preis aus.
Die Deckplatte des Gleichrichters ist das tragende Konstruktionselement für alle Hauptbauteile, die darunter angeordnet sind. Sie sitzt auf dem mit Transformatorenöl gefüllten Stahlblechkessel, so daß die Bauteile von dem umgebenden Öl gekühlt werden.

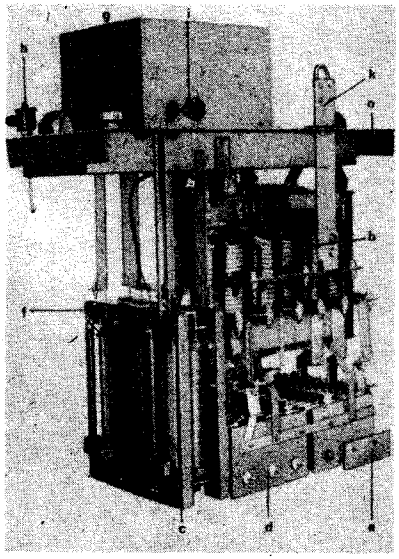


Bild 10.5
Galvanikgleichrichter mit Drehstrom-Windungsstelltransformator in Säulenbauform
(Gerät aus dem Ölkessel gehoben)
a Deckplatte
b Gleichrichtertransformator
c Drehstrom-Windungsstelltransformator
d Selensäule
e Stoßleiste
f Kettentrieb
g Einfüll- und Entlüftungsstutzen
h Thermowächter
i Handrad
k Gleichstromanschluß

Der Ölkessel besitzt zur Ableitung der Verlustwärme Kühlrippen bzw. Radiatoren oder eine eingebaute Kühlschlange für Wasserkühlung.
Zu den Hauptbauteilen des Gleichrichters gehören:

- Der Gleichrichter- oder Haupttrafo zum Umspannen der Netzspannung auf den Eingangswert der Gleichrichterelemente.
- Die Stelltransformatoren oder Transduktoren
  Mit den Stelltransformatoren kann durch Verändern der Primärspannung des Gleichrichtertransformators die Gleichspannung stufenlos bis zum Nennwert eingestellt werden
  (Spannungskennlinien Bild 10.6, Wirkungsgrad bei Teilbelastungen Bild 10.7).

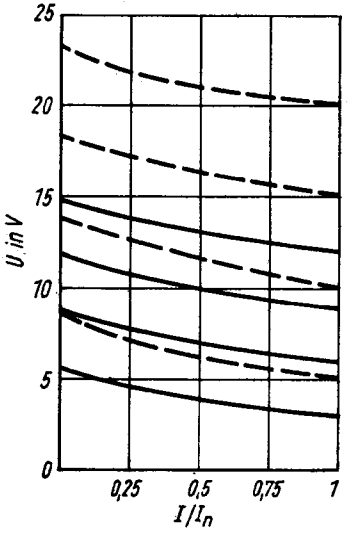


Bild 10.6. Spannungskennlinien von Galvanikgleichrichtern mit Stelltransformatoren
——— 12-V-Geräte ... 20-V-Geräte
U Gleichspannung in V
I Gleichstrom in A
I_n Nenngleichstrom in A

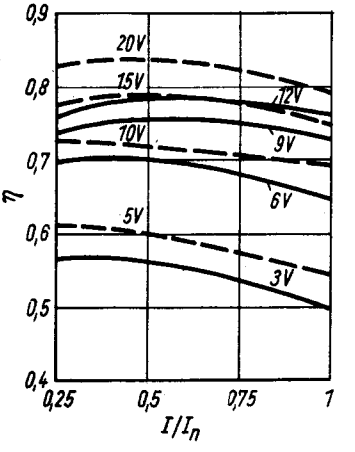


Bild 10.7. Wirkungsgrad η von Galvanikgleichrichtern mit Stelltransformatoren bei Teilbelastungen
(Gleichspannung als Parameter)
——— 12-V-Geräte ... 20-V-Geräte
I Gleichstrom in A
I_n Nenngleichstrom in A

Mit Transduktoren wird die Gleichspannung - über eine Veränderung der Gleichstrom-Vormagnetisierung von Drosselspulen - gesteuert.

- Die Gleichrichterelemente zum Umformen des Dreiphasen-Wechselstroms in Gleichstrom.
  Selenplatten zu Säulen montiert, ergeben in Drehstrom-Brücken- oder in Drehstrom-Doppelsternschaltung eine Gleichspannung mit einer Restwelligkeit von etwa 5%.

Die hohe Wärmekapazität der Selenplatten läßt eine kurzzeitige Stromüberlastung (Kurzschlüsse) in Durchlaßrichtung zu. Nachteilig wirkt sich jedoch die Alterung der Selenplatten und die damit proportional anwachsende Verlustleistung aus, die zu einem Ansteigen der Betriebstemperatur des Gleichrichters führt.

- In Durchbrüchen der Deckplatte sitzen die Gleichstrom-Anschlußschienen und der Thermowächter.
  Vom Thermowächter wird der Gleichrichter beim Überschreiten der maximal zulässigen Öltemperatur außer Betrieb gesetzt und gleichzeitig ein optisches oder akustisches Signal ausgelöst.
  Transduktorgesteuerte Geräte erfordern keinen Überlastungsschutz, da der Kurzschlußstrom vom Transduktor begrenzt wird.

Bei ferngesteuerten Gleichrichtern werden von einem Steuerkasten oder einer Steuersäule an der Bedienstelle des Galvanisierapparats die Stelltransformatoren im Gleichrichter auf die erforderliche Spannung eingestellt.
Für das Betreiben von Galvanikgleichrichtern mit Selen-Gleichrichterelementen ist wichtig:

- Wird das Gerät länger als 6 Monate außer Betrieb genommen, kann der Sperrwiderstand der Selenplatten erheblich abnehmen! Sie sind deshalb vor der Inbetriebnahme nach TGL 12221, Bl. 3, zu formieren.
- Im unteren Teil des Gleichrichterkessels sammelt sich im Laufe der Zeit durch atmosphärische Einflüsse Wasser an. Etwa in jährlichen Abständen ist das Wasser durch vorsichtiges Öffnen des Ölabflußstutzens abzulassen und neues Öl bis zur unteren Kante des Schauglases aufzufüllen.
- Gleichrichter mit Stelltransformatoren sind für eine Parallelschaltung ungeeignet.
  Transduktorgesteuerte Gleichrichter lassen sich parallel schalten, wenn die Vormagnetisierung der Transduktoren über einen gemeinsamen Stelltransformator erfolgt.
- Bei einem unter Öl eingebauten Stelltransformator kann es unter der Schleifkohle zur Ölkohlebildung und, davon ausgehend, später zum Ausfall des Stelltransformators kommen. Durch möglichst öfteres Verstellen des Stelltrafos über die gesamte Schleiferbahn wird das Ansetzen von Ölkohle vermieden.

■ Galvanikgleichrichter mit Silizium-Gleichrichterelementen

Silizium-Gleichrichtergeräte besitzen mit Ausnahme der Gleichrichterelemente die gleichen Hauptbauteile wie Selengleichrichter.
Die Gleichrichterelemente bestehen aus Siliziumkristallen, die, bezogen auf ihre Fläche, bedeutend höher als die großflächigen Selenplatten belastet werden können.

Die erforderliche Wärmeableitung wird durch Einbau des Siliziumkristalls in Kühlbleche oder Kühlkörper erreicht.
Bei dem Siliziumgleichrichter in Kompaktbauweise sind alle Hauptbauteile in und auf einem Ölkessel angeordnet oder in einen Gleichrichterschrank eingebaut.
Der Siliziumgleichrichter kann aber auch aus getrennten Baueinheiten für Gleichrichter, Drehstromsteller sowie Steuer- und Überwachungselementen bestehen.
Bei natürlicher Konvektion wird die Kühlung durch eine entsprechende Anzahl Radiatoren und darüber hinaus durch einen gerichteten Luftstrom aus einem Ventilator unterstützt. Bei Siliziumgleichrichtern höherer Leistungen wird eine Öl-Wasser-Kühlung angewendet und die Verlustwärme über das Kühlwasser abgeführt. Eine temperaturgesteuerte Durchflußregelung minimiert den Wasserverbrauch. Das abfließende Kühlwasser kann anschließend als Spülwasser verwendet werden. Das Wasser darf keine den Kühler schädigenden Bestandteile enthalten, und die Umgebungstemperatur des Gleichrichters muß mindestens 1 °C betragen.
Mit einer speziellen Beschaltung von Stromwandlern bewirkt ein elektronischer Grenzwertschalter bei Kurzschlüssen - wie sie beim Beschicken und Entleeren von Galvanisierapparaten auftreten können - sowie bei Stromüberlastung sofort das Abschalten des Gleichrichters.
Durch Temperaturfühler im Trafoöl und an den Dioden erfolgt das Abschalten durch den Grenzwertschalter auch, wenn bei Dauerbelastung die Grenztemperatur überschritten wird.

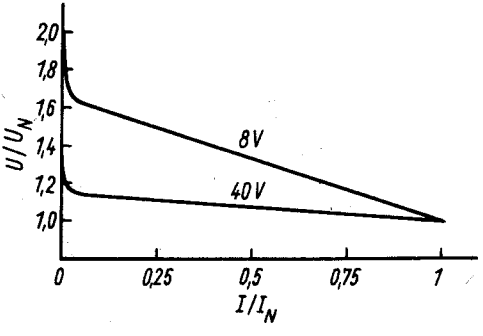


Bild 10.8. Spannungskennlinien von Galvanikgleichrichtern mit Siliziumdioden
U Gleichspannung in V
I Gleichstrom in A
I_n Nenngleichstrom in A

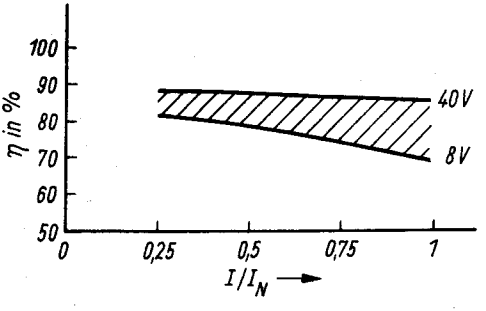


Bild 10.9. Wirkungsgrad von Galvanikgleichrichtern mit Siliziumdioden bei Teilbelastungen (Gleichspannung als Parameter)
I Gleichstrom in A
I_n Nenngleichstrom in A

Die hohe Sperrspannung (max. 250 V) und Temperaturbeständigkeit (max. 175 °C) des Siliziumkristalls erfordern für galvanotechnische Prozesse nur den Einsatz von einem Gleichrichterelement je Zweig, so daß die Verlustleistung gegenüber in Reihe geschalteten Selenplatten wesentlich geringer ist. Deshalb erfolgt der Einsatz von Siliziumgleichrichtern bevorzugt für Gleichspannungen über 20 V und höhere Leistungen. Die relativ hohen Anschaffungskosten können durch die geringen Verlustleistungen und damit niedrigen Stromkosten während des Betriebes bald wieder amortisiert werden.

10.2.2. Umpoleinrichtungen

Für einige Galvanisierverfahren sind ein zeitweises, unregelmäßiges Umpolen (z. B. Aufrauhen im Verchromungsapparat) oder eine ständige, zeitabhängige Stromrichtungsänderung (z. B. elektrolytisch Entfetten, Verkupfern im zyanidischen Elektrolyt) erforderlich.

■ Galvanikgleichrichter als Spannungsquelle

Für das Umpolen des Galvanisierstroms werden meist Geräte verwendet, die den vollen Strom schalten. Es sind aber auch Geräte bekannt, mit denen der angeschlossene Gleichrichter beim Umpolvorgang abgeschaltet und erst nach der Umpolung (Umschaltzeit etwa 5 s) wieder eingeschaltet wird.

- Zeitweise unregelmäßiges Umpolen
  Für zeitweises Umpolen wird meist ein zweipoliger Hebelumschalter mit Kreuzverbindung eingesetzt, der für den maximalen Galvanisierstrom ausgelegt ist.
- Automatisches Umpolen

  Für ein ständiges, zeitabhängiges Umpolen des Galvanisierstroms ist ein automatisches Umpolgerät erforderlich.

Das Umpolen des Galvanisierstroms erfolgt mit zwei Zeitrelais durch Steuerung von Luftschütze, die in einen Schaltschrank eingebaut sind. Wegen des hohen Geräuschpegels soll der Umpolschrank möglichst in einem abgetrennten Raum aufgestellt werden. Üblich sind Umpolschränke von 500 bis 2000 A mit einstellbaren Umpolzyklen von 2 bis 60 s.
Geräuschärmer wird der Galvanisierstrom mit Nockenschaltern umgepolt. Er besitzt eine von einem Getriebemotor angetriebene Welle mit einstellbaren Nocken, die über Hebel mit Rolle Schaltstücke bzw. Kontaktbürsten abheben oder auflegen. Die Anzahl der parallel geschalteten Kontakte richtet sich nach dem umzupolenden Galvanisierstrom. Bei geringem Verschleiß haben Nockenschalter eine hohe Lebensdauer. Geräte mit Nockenschaltern werden zum Umpolen von Galvanisierströmen bis 12 000 A luft- oder ölgekühlt angeboten.

Das Einstellen der Umpolzyklen erfolgt mit stufenlosen regelbaren Zeitrelais. Für das Einschalten und die Kontrolle der Schaltstellung wird im Bedienbereich des Galvanisierbehälters ein Tasterkasten angebracht.

10.2.3. Meßgeräte für Strom und Spannung

Meßgeräte sind unerläßliche Hilfsmittel zum Überwachen elektrischer Einrichtungen und galvanotechnischer Prozesse.
Die Skalenaufschriften der analogen Meßgeräte geben Auskunft über ihre Eigenschaften und damit über ihren zweckmäßigen Einsatz. Neben dem Ursprungszeichen und den Einheiten der Meßgröße enthalten sie vor allem die Genauigkeitsklasse - d. h. die zulässige Größe des Anzeigefehlers in Prozent bezogen auf den Skalenendwert (z. B. 1,5) -, das Stromartzeichen, das Sinnbild für die Art des Meßwerkes, das Lagezeichen (z. B. w waagerecht), das Prüfspannungszeichen (z. B. e 5000 V) und die Angabe der Netzfrequenz.
Die Meßbereiche der Volt- und Amperemeter sind standardisiert und entsprechend der Zahlenreihe 1; 1,5; 2,5;, 4; 6 sowie deren positiven und negativen Zehnerpotenzen gestuft.
Auf den Skalen der Strommesser mit Dreheisen-Meßwerk ist darüber hinaus ein Überlastwert angegeben, der dem zweifachen Endwert des Meßbereiches entspricht.

■ Strommesser

- Strommesser mit Dreheisen-Meßwerk - entsprechend TGL 16530, (DE) - zum Messen von Wechselstrom sind robust und gegen kurzzeitige Überlastungen unempfindlich.
Ihr Einsatz erfolgt für direkten Anschluß bei Meßbereichen von 100 mA bis 100 A, für größere Wechselströme müssen sie über Stromwandler abgeschlossen werden.

- Strommesser mit Drehspul-Meßwerk - entsprechend TGL 16530, (DS) - eignen sich ohne eingebauten Gleichrichter nur zum Messen von Gleichströmen.
Wegen des geringen Eigenverbrauchs können sie für Meßbereiche ab 100 µA genutzt werden. Bis 25 A ist direkter Anschluß über eingebaute Nebenwiderstände möglich, während für größere Gleichströme äußere Nebenwiderstände erforderlich sind.
Die Nebenwiderstände sind für einen Spannungsabfall von 60 mV bei Endausschlag des Meßgerätes ausgelegt, so daß die Stromstärke über den Spannungsabfall gemessen wird.
Der Leitungswiderstand zwischen Meßgerät und Nebenwiderstand ist beim Eichen der Meßgeräte mit 0,035Ω berücksichtigt. Damit Meßleitungen für Strommesser diesen Widerstand nicht überschreiten, darf der Kupferquer-

schnitt in mm^2 nicht kleiner als die einfache Meßleitungslänge in m sein (d. h. 1 m = 1 mm^2, 16 m = 16 mm^2). Nichteinhalten dieser Werte kann folgenschwere Anzeigefehler nach sich ziehen.
Meßleitungen an Nebenwiderständen mit 60 mV Spannungsabfall erfordern keinen Kurzschlußschutz.
Der Ausschlag der Drehspulgeräte ist von der Stromrichtung abhängig. Es werden deshalb auch Drehspulgeräte mit Nullpunkt in der Mitte eingesetzt, die entsprechend der Stromrichtung nach links oder nach rechts ausschlagen.

■ Spannungsmesser

Spannungsmesser entsprechen in ihrem grundsätzlichen Aufbau den Strommessern. Ihr Eigenverbrauch wird gering gehalten. Zum Vermeiden von Temperaturabhängigkeit wird ein hoher Widerstand aus temperaturunabhängigem Material vor die aus Kupferdraht gewickelte Meßwerkspule geschaltet.

- Spannungsmesser mit Dreheisen-Meßwerk - entsprechend TGL 16529, (DE) - werden für Meßbereiche von 6 bis 600 V geliefert. Zum Messen höherer Spannungen ist der Anschluß über Spannungswandler erforderlich.

- Spannungsmesser mit Drehspul-Meßwerk - entsprechend TGL 16529, (DS) - sind ohne Meßgleichrichter nur zur Gleichspannungsmessung geeignet. Zum unmittelbaren Anschluß werden sie für Meßbereiche von 60 mV bis 600 V geliefert.
Diese Geräte zeichnen sich durch einen linearen Skalenverlauf aus und können auch mit einem in der Mitte der Skale liegenden Nullpunkt hergestellt werden.

Ihr geringer Eigenverbrauch wirkt sich besonders beim Messen kleinerer Spannungen vorteilhaft aus.
Für Spannungsmesserleitungen, deren Länge und Verlegungsart im Kurzschlußfall Brände oder Schädigungen an Anlagenteilen zur Folge haben können, ist eine Sicherung am Anfang der Leitung zu installieren.
Meßgeräte mit digitaler Anzeige des Meßwertes über Leuchtdioden oder Flüssigkristalle lassen eine außerordentlich gute Anzeigegenauigkeit erreichen. Wegen des geringen Preises werden jedoch die herkömmlichen Meßgeräte-Bauarten im praktischen Betrieb noch weiterhin bevorzugt genutzt.

Der erweiterte Einsatz der Mikroelektronik wird künftig auch die Gestaltung der Meß- und Steuereinrichtungen grundlegend verändern.

10.2.4. Gleichstrom-Mengenmeßgeräte

Mit Gleichstrom-Mengenmeßgeräten können durch die meßtechnische Erfassung und digitale Anzeige von Gleichstrommengen die abgeschiedene Metallmasse

erfaßt und damit die Schichtdicke des Überzugsmetalls überwacht sowie der Verbrauch von Elektrolytzusätzen gesteuert werden.
Bei dem Gleichstrom-Mengenmeßgerät mit Analog-Digital-Umsetzer wird der in die Galvanisierstromzuführung eingesetzte Nebenwiderstand (60 mV Spannungsabfall bei Nennstrom) genutzt.
Die Eingangsspannung ist gleich dem Spannungsabfall am Nebenwiderstand beim jeweiligen Betriebsstrom.
Zwischen der Größe der Eingangsspannung und der Ausgangsfrequenz des A/D-Umsetzers besteht ein direkter proportionaler Zusammenhang. Die Ausgangsimpulse des Umsetzers werden - entsprechend des gewählten Meßbereichs - untersetzt und verstärkt zur Ansteuerung elektromechanischer Impulszähler genutzt. Die verbrauchten Amperestunden sind am Zählwerk abzulesen.
Bei dem Gleichstrom-Mengenmeßgerät älterer Bauart mit Motorzähler wird über den Spannungsabfall des Nebenwiderstandes vom Zähler ein kleiner Gleichstrommotor angetrieben, der über ein Zählwerk die verbrauchten Amperestunden ausweist. Die abgeschiedene Metallmasse in g/Ah entspricht dem praktischen elektrochemischen Abscheidungsäquivalent (z. B. Silber 4,0245 g/Ah), d. h., die insgesamt abgeschiedene Metallmasse in g ist eine lineare Funktion der gemessenen Amperestunden.
Wird vor das Zählwerk eine dem praktischen Abscheidungsäquivalent des Überzugsmetalls entsprechende Übersetzung eingebaut, kann die abgeschiedene Metallmasse sofort abgelesen werden.
Der Motorzähler wurde bisher besonders für die Edelmetallabscheidung genutzt. Wegen seiner relativ hohen Verlustleistung und Meßungenauigkeit bei niedriger Belastung ist dieses Prinzip für den modernen Einsatz nicht mehr geeignet.

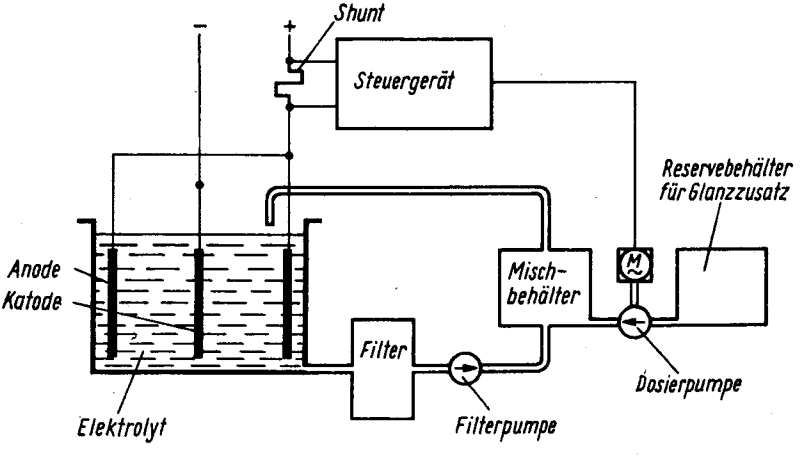


Bild 10.10. Glanzzusatzsteuerung in Verbindung mit Gleichstrom-Mengenmeßgerät

An den Gleichstrom-Mengenmeßgeräten können auch Strommengen vorgewählt werden. Bei Erreichen des vorgewählten Zählerstandes wird dann mit einem optischen bzw. akustischen Signal z. B. der Zeitpunkt für die Zugabe von Zusätzen signalisiert, der Motor der Dosierpumpe für Glanzzusatz in Betrieb gesetzt oder auch der Galvanisierstrom abgeschaltet.

10.2.5. Temperaturregeleinrichtungen

Zum Einhalten der Arbeitstemperaturen sowie zur Einsparung von Energie für das Beheizen von Elektrolyten und Lösungen finden Temperaturregeleinrichtungen Anwendung.
Als Regler werden im praktischen Betrieb meist Kontaktthermometer in verschiedenen Ausführungsarten, einstellbar für Temperaturen bis 100 °C, eingesetzt. Ihre Toleranz von ± 1 °C genügt in fast allen Fällen der geforderten Regelgenauigkeit.

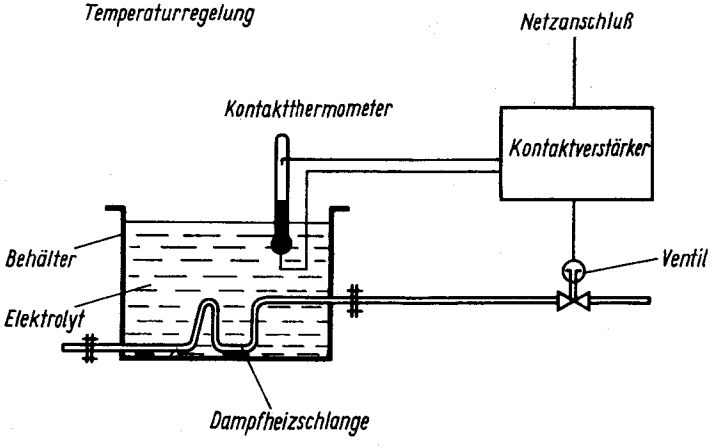


Bild 10.11. Temperaturregelung

Das Kontaktthermometer taucht in das zu beheizende Medium ein. Durch Öffnen oder Schließen seines Kontaktes bei Erreichen der Sollwerttemperatur wird über einen Kontaktverstärker z. B. das Motorventil der Dampfheizung geöffnet bzw. geschlossen oder die Kraftschütze der elektrischen Beheizung geschaltet und damit die Wärmezufuhr entsprechend der Arbeitstemperatur des Elektrolyts geregelt.
Abhängig von der zugeführten und verbrauchten Wärmemenge pendelt die Temperatur um den Sollwert.
Die Beheizungseinrichtungen sind meist so ausgelegt, daß der Elektrolyt oder die Lösung in 2 bis 3 h auf Arbeitstemperatur aufgeheizt werden kann. Bei elektrischer Beheizung ist es zweckmäßig, für das weitere Beheizen

des Mediums nur einen Teil der Heizkörper in die Temperaturregelung einzubeziehen.
Die Ein- und Ausschaltzeiten der Heizkörper werden dann verlängert, und die Temperaturkennlinie erhält einen wesentlich flacheren Verlauf.
Reicht die Regelgenauigkeit von Kontaktthermometern nicht mehr aus oder wird höhere Sicherheit z. B. gegen Quecksilberverunreinigungen gefordert, so ist der Einsatz von elektronischen Reglern in Verbindung mit einem Widerstandsthermometer erforderlich bzw. eine mikroelektronische Temperatur-Stetigregelung vorzusehen.
Für das direkte Regeln von Dampf- und Heißwasser werden Flüssigkeitsausdehnungsregler eingesetzt. Entsprechend der Flüssigkeitsausdehnung wird hierbei durch ein geringeres oder stärkeres Öffnen des Ventils die Durchflußmenge des Heizmediums stetig geregelt. Ihre Zuverlässigkeit und Regelgenauigkeit sind jedoch in hohem Maße vom anstehenden Dampf- oder Wasserdruck abhängig.

10.2.6. Füllstandsregelung

Mit der Füllstandsregelung ist es möglich, den Elektrolytspiegel im Behälter - insbesondere bei Verfahren mit hohen Verdunstungs- und Ausschleppverlusten - auf der erforderlichen Höhe zu halten.

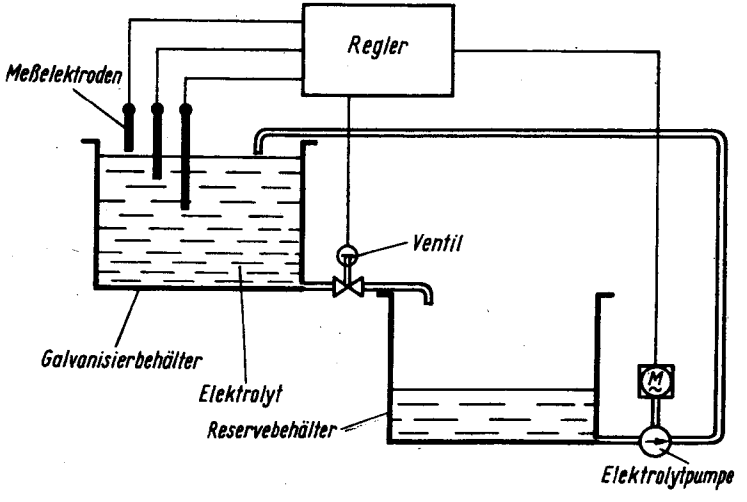


Bild 10.12. Füllstandsregelung

Die Füllstandsregelung erfolgt über in den Elektrolyt eintauchende Meßelektroden verschiedener Länge, an die eine Wechsel-Schutzkleinspannung angelegt ist und zwischen denen der Elektrolyt als Kontaktbrücke wirkt. Beim Ansteigen des Elektrolytspiegels wird ein Steuerstromkreis geschlossen und beim Abfallen ein anderer geöffnet.
Diese Steuersignale werden verstärkt und bewirken das Öffnen des Ventils oder das Anlaufen der Elektrolytpumpe bzw. die Abgabe optischer oder akustischer Signale.

10.2.7. pH-Wert-Regelung

Die Qualität des abgeschiedenen metallischen Überzugs, die Streukraft und die Stromausbeute werden wesentlich vom pH-Wert beeinflußt. Die automatische Kontrolle und Regelung des pH-Wertes ist deshalb besonders für größere Elektrolytvolumen zweckmäßig.

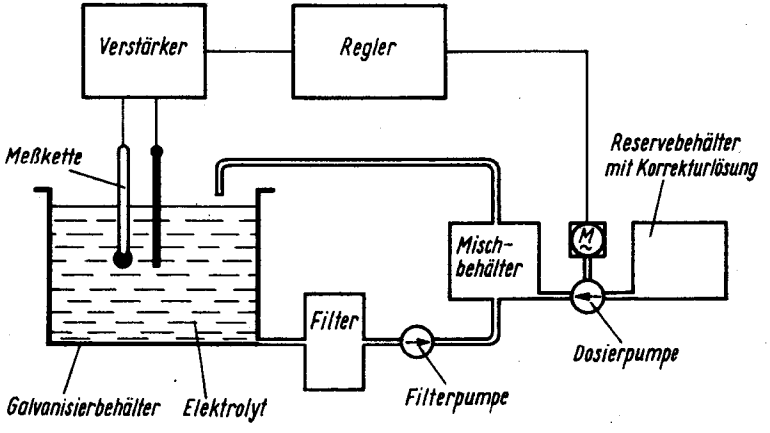


Bild 10.13. pH-Wert-Regelung

pH-Werte können elektrometrisch gemessen werden (s. Abschn. 2.4.2.). An der in den Elektrolyt eingetauchten Meßkette bildet sich, entsprechend der definierten Bezugspufferlösung in der Glaselektrode und der Wasserstoffionenkonzentration des Elektrolyts, ein Potential. Diese Gleichspannung wird von einem Verstärker in einen proportionalen Steuergleichstrom umgesetzt, der über einen Magnetverstärker die Hilfswicklung eines Zweiphasen-Induktionsmotors speist.
Der Steuergleichstrom wird mit dem Sollwert verglichen.
Ändert sich der pH-Wert und damit die Eingangsspannung des Verstärkers, so ändert sich auch der Steuergleichstrom und damit das Verhältnis der

Steuerdurchflutung, so daß der Motor anläuft und die Dosierpumpe zu fördern beginnt.
Dem Mischbehälter wird durch die Dosierpumpe so lange Korrekturflüssigkeit zugeführt, bis sich der vorgegebene pH-Wert im Elektrolyt wieder eingestellt hat, die Steuerdurchflutungen das festgelegte Verhältnis annehmen und damit der Motor zum Stillstand kommt.

10.3. Galvanisiergestelle

Galvanisiergestelle müssen eine einwandfreie Befestigung der Werkstücke mit sicherem elektrischen Berührungskontakt gewährleisten.
Für die Gestellform und -größe sind zu berücksichtigen:

- Masse, Form und Größe der Werkstücke,
- Eigenschaften des Elektrolyts (z. B. Streufähigkeit, Wasserstoffentwicklung),
- optimale Ausnutzung des Behältervolumens,
- Abtropfen der Lösungen und Elektrolyte zum Vermeiden von Ausschleppverlusten,
- Erfüllung der Forderungen des Gesundheits- und Arbeitsschutzes.

10.3.1. Gestellwerkstoff

Als Gestellwerkstoff für die galvanische Metallabscheidung werden bevorzugt Eisen und Kupfer eingesetzt. Für Anodisiergestelle wird meist Aluminium verwendet. In Sonderfällen können als Gestellwerkstoff auch Messing, Bronze oder Titan zur Anwendung kommen. Der Gestellwerkstoff soll eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie mechanische Festigkeit besitzen und hinsichtlich Anschaffungskosten und Verschleiß ökonomisch vertretbar sein.

■ Elektrische Leitfähigkeit und Belastbarkeit der Gestellwerkstoffe

Die Leitfähigkeit des Gestellwerkstoffs bestimmt den Spannungsverlust beim Stromdurchgang. Ungenügende elektrische Leitfähigkeit und hohe spezifische Strombelastungen können zu erheblichen Potentialunterschieden führen und damit fehlerhafte Schichten ergeben (z. B. ungleiche Metallverteilung, unterschiedlicher Glanzgrad).
Für die wichtigsten Gestellwerkstoffe ergeben sich aus praktischen Erfahrungen folgende Werte zur spezifischen elektrischen Belastbarkeit (anwendbare Stromdichten für den Gestellquerschnitt):

Werkstoff	spezifischer elektrischer Widerstand $\Omega \cdot mm^2/m$	spezifische elektrische Leitfähigkeit $m/\Omega \cdot mm^2$	spezifische elektrische Belastbarkeit A/mm^2
Stahl	0,110	9	0,5...0,2
Kupfer	0,0175	57	2,5...1,8
Aluminium	0,0270	37	1,8...1,2
Messing	0,0750	13	0,8...0,5

Die unteren Grenzwerte der spezifischen elektrischen Belastbarkeit gelten für Ströme bis etwa 100 A, während die oberen Grenzwerte bei Strömen über 500 A nicht überschritten werden sollten.

10.3.2. Gestellstruktur, Werkstückanordnung und Kontaktgabe

Die Gestelle bestehen meist aus dem vertikalen Hauptleiter und den Nebenleitern. Der Hauptleiter muß verwindungssteif die Masse des bestückten Gestells aufnehmen können und die erforderliche Stromzuführung zu den Werkstücken gewährleisten.
Der Gestellkopf ist so auszubilden, daß ein sicheres Aufhängen und gute Kontaktgabe des Gestells an der Leitungsarmatur durch Auflegen oder Festklemmen erreicht wird.
Gestelle für Galvanisierautomaten werden zum Festklemmen an der Katodenstromzuführung des Förderers mit einem standardisierten Klemmstück versehen.
Bei der Dimensionierung des Querschnitts vom Hauptleiter sind zu beachten:

- Masse und Oberfläche der Werkstücke,
- maximale Stromdichte des Verfahrens,
- spezifische elektrische Belastbarkeit des Gestellmaterials.

An den Nebenleitern sind die Werkstücke befestigt. Für die Anordnung der Nebenleiter am Hauptleiter sind ausschlaggebend:

- Form und Größe der Werkstücke,
- Streufähigkeit des Elektrolyts,
- mögliches Abblenden der Werkstücke untereinander,
- Umfang der Gasentwicklung bei der Elektrolyse,
- Abtropfmöglichkeit der Lösungen und Elektrolyte.

In der Praxis werden meist Gestelle nach Bild 10.14a und b verwendet. Rahmengestelle haben sich wegen ihrer mechanischen Stabilität und der guten Stromverteilung besonders bewährt.

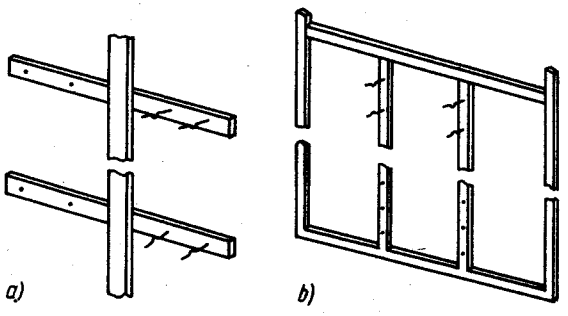


Bild 10.14
Galvanisiergestelle
a) mit Haupt- und Nebenleiter
b) als Rahmengestell

Die Werkstücke können mit Auflage-, Klemm- oder Schraubkontakt entsprechend ihrer Masse und dem zu übertragenden Strom am Gestell befestigt werden.
Eine sichere Befestigung und Positionierung der Werkstücke am Gestell wird mit Klemmkontakten gewährleistet. Klemmkontakte sind federnd auszuführen (Bild 10.15) und müssen ein leichtes Aufstecken und Abnehmen der Teile ermöglichen. Die Kontaktgabe hat so zu erfolgen, daß am Werkstück keine Kontaktstellen oder -abblendungen entstehen. Dazu sind für die Beschichtung unwesentliche, äußerlich nicht sichtbare Stellen zu wählen.

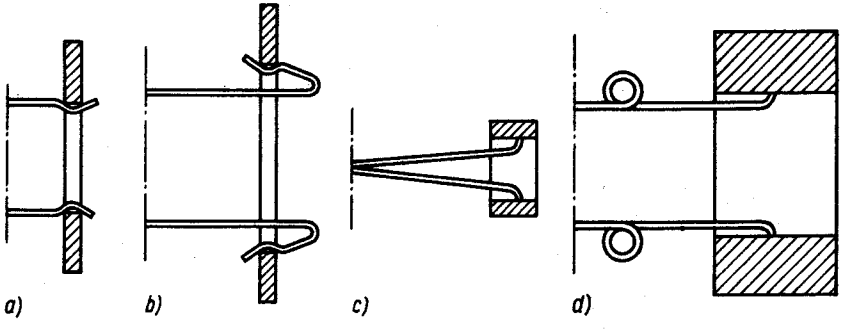


Bild 10.15. Federkontakte

Bei stark profilierten Teilen ist es teilweise erforderlich,Hilfskatoden (Abblendungen) bzw. Hilfsanoden anzuwenden. Das betrifft besonders die technische Verchromung, z. B. von Preßformen und Matrizen.

10.3.3. Gestellisolierung

Die Gestellisolation soll den Korrosionsangriff sowie die Fehlabscheidung auf das Gestell verhindern und die Abblendwirkung des Gestells vermin-

dern. Die Gestellabdeckung muß elektrolytbeständig, bei thermischer Dauerbeanspruchung elastisch und möglichst unempfindlich gegen mechanische Beschädigung sein.
Zur Gestellisolierung werden Plaste (vorwiegend PVC-W und PE) eingesetzt.
Die Technologie der Gestellisolation umfaßt:

- Auftragen eines Haftvermittlers auf die metallisch reine, trockene Gestelloberfläche und Trocknen bei Raumtemperatur,
- Vorwärmen des Gestells auf 160 bis 220 °C in Abhängigkeit vom aufzutragenden Plastwerkstoff,
- Tauchen des Gestells in das erwärmte, zähflüssige Plast,
- Gelieren der Isolierschicht bei 120 bis 220 °C,
- Freilegen der Kontaktstellen nach dem Erkalten der Isolierschicht.

10.4. Typische Galvanisierausrüstungen

Bei der Behandlung von Fertigteilen oder Halbzeugen durch galvanotechnische Verfahren wird grundsätzlich zwischen schüttbaren Kleinteilen - Behandlung in Glocken oder Trommeln - sowie Gestellteilen - Behandlung auf Gestellen oder speziellen Einhängevorrichtungen - unterschieden.

10.4.1. Galvanisieren von Kleinteilen

In Galvanisier-Glockenapparaten werden schüttbare Kleinteile, die gegen mechanische Beschädigungen empfindlich sind (dünnwandig, scharfe Kanten, polierte Flächen), galvanisiert.

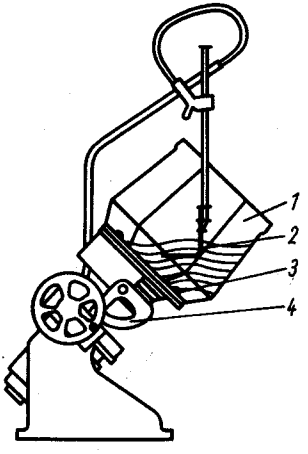


Bild 10.16
Galvanisier-Glockenapparat
1 Galvanisierglocke
2 Anode
3 Katodenkontakt
4 Schwenkeinrichtung

Typisches Konstruktionselement ist eine runde oder vieleckige, meist nach oben enger werdende Glocke aus Plast oder Stahl mit Hgi-Auskleidung, die um ihre rotationssymmetrische Achse in Schrägstellung zur Senkrechten drehbar gelagert ist.
Es ist etwa folgende Größenstufung üblich:

Beschickung, max.	dm^2	20	60	120
	kg	2,5	15	25
	l	1	8	15
Elektrolytaufnahme	l	10	25	50
Galvanisierstrom, max.	A	30	80	150
Anodenfläche	dm^2	2	6	12
Glockendrehzahl, etwa	U/min	20	8	8

Der anwendbare Galvanisierstrom hängt wesentlich von der Größe der von oben in die Glocke eingehangenen Anodenfläche ab. Spezielle Ausführungen mit einem in den Glockenboden eingebauten Anodenraum ermöglichen das Anwenden höherer Galvanisierströme.
Der Katodenstrom wird über in den Bodenraum der Glocke isoliert eingesetzte Kontakte - sogenannte Kontaktknöpfe - übertragen.

In Galvanisier-Trommelapparaten können größere Mengen gleichartiger, schüttbarer Kleinteile, die leicht abrollen, sich gut vermischen und gegen das intensive Umwälzen unempfindlich sind, unter konstanten Abscheidungsbedingungen galvanisiert werden.
Typisches Konstruktionselement ist die perforierte oder geschlitzte, mehreckige Trommel aus Plast, die im Elektrolyt horizontal um ihre Längsachse rotiert.

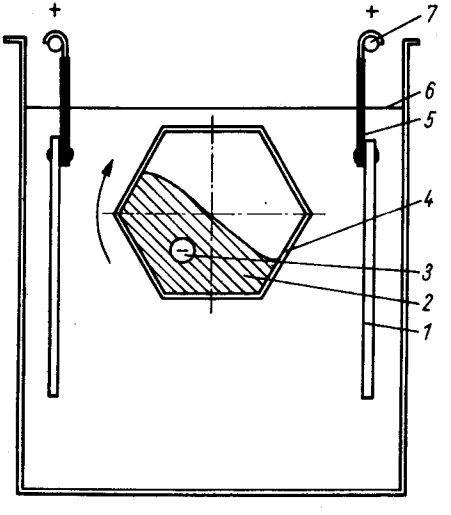


Bild 10.17
Galvanisier-Trommelapparat
1 Anode
2 Galvanisiergut
3 Katodenkontakt
4 Galvanisiertrommel (perforiert)
5 Anodenhalter
6 Elektrolytspiegel
7 Anodenstromzuführung

Es besteht die Tendenz,- durch größere bzw. speziell an das Sortiment angepaßte Trommeln - bisher als Gestellteile behandeltes Galvanisiergut mit niedrigen Lohnkosten im Trommeln zu galvanisieren. Die Abmessungen und technischen Daten der Apparate sind deshalb sehr unterschiedlich, z. B.

Beschickung, max.	dm^2	300	450
	kg	25	40
	l	20	35
Elektrolytvolumen	l	450	500
Galvanisierstrom	A	300	600
Anodenfläche (wirksam)	dm^2	50	65
Trommeldurchmesser	mm	280	280
Trommellänge	mm	750	1000
Trommeldrehzahl	U/min	6	6

Die Galvanisier-Glockentrommelapparate ermöglichen das Galvanisieren schüttbarer, gegen mechanische Beschädigung empfindlicher Teile mit Stromdichten, wie sie in Trommelapparaten üblich sind.
Typisches Konstruktionselement ist die am Umfang und Boden perforierte vieleckige Glocke aus Plast, die in einen Elektrolytbehälter eintaucht. Sie dreht sich in einstellbarer Schrägstellung um die rotationssymmetrisch angeordnete Welle.
Das Beschicken erfolgt bei eingetauchter Glocke, das Entleeren durch Hochkippen der Glocke von Hand. Nachdem der Elektrolyt in den Behälter abgelaufen ist, werden durch weiteres Kippen die Kleinteile über eine angebaute Rutsche entleert.

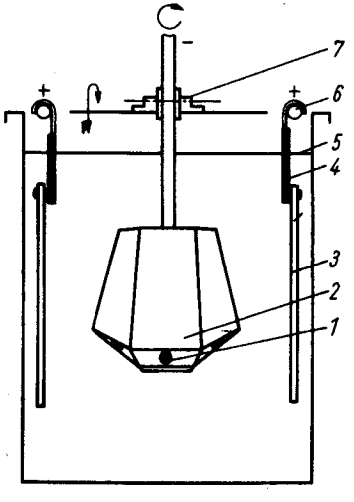


Bild 10.18
Galvanisier-Glockentrommelapparat
1 Katodenkontakt
2 Glockentrommel (perforiert)
3 Anode
4 Anodenhalter
5 Elektrolytspiegel
6 Anodenstromzuführung
7 Schwenklager

Die im Behälter unterzubringende große Anodenfläche gestattet das Anwenden der höheren Stromdichten.
Der Katodenstrom wird durch die Hohlwelle auf isolierte, in den Bodenraum der Glocke eingesetzte Kontaktstücke übertragen.
Es werden folgende Größen bevorzugt genutzt:

Beschickung, max. etwa	dm^2	60	150
	kg	15	30
	l	8	15
Elektrolytvolumen	l	400	500
Galvanisierstrom, max.	A	150	250
Anodenfläche (wirksam)	dm^2	35	50
Glockendrehzahl	U/min	8	8

10.4.2. Galvanisieren von Gestellteilen

Fertigteile oder Halbzeuge, die sich nicht als Schüttgut galvanisieren lassen, werden auf Gestellen oder speziellen Einhängevorrichtungen beschichtet.
Gestelle besitzen Spannstellen zur Lagesicherung und Galvanisierstromübertragung. Alle nicht an der Stromübertragung auf das Galvanisiergut beteiligten Gestellflächen sind mit einer gegen Elektrolyte und Lösungen resistenten, nichtleitenden Isolationsschicht zu versehen (s. Abschn. 10.3.).
Das in den Elektrolyt eintauchende, am Minuspol der Galvanisierspannung liegende Gestell ist das typische Konstruktionselement dieses Arbeitsverfahrens.

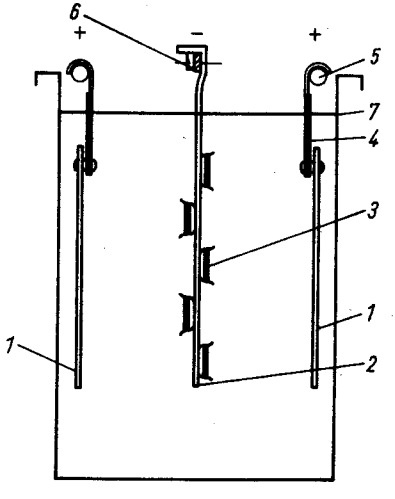


Bild 10.19
Galvanisieren von Gestellteilen
1 Anoden
2 Katode
3 Galvanisiergut (Gestellteile)
4 Anodenhalter
5 Anodenstromzuführung
6 Katodenstromzuführung
7 Elektrolytspiegel

Dem Gestell als Katode (negative Elektrode) hängen im Elektrolyt die Anoden (positive Elektrode) aus dem abzuscheidenden Metall gegenüber.
Gestelle für manuelles Beschicken (d. h. für das Überheben der Gestelle von Behälter zu Behälter durch das Bedienpersonal) sind meist 600 mm lang und 400 bis 600 mm breit.
Die Masse des Gestells mit den zu galvanisierenden Teilen muß im Zusammenhang mit der ABAO Nr. 5 gesehen werden, die z. B. für Frauen und fortgesetztes Heben 10 kg als maximal zulässige Masse festlegt.
Bei der Konstruktion von Gestellen für automatisierte Ausrüstungen ist die zulässige Hublast des Förderers zu beachten.
Die maximalen Gestellabmessungen sind durch die Behälterabmessungen und die Zielstellungsabstände der Ausrüstung gegeben. Gestellabmessungen von 600 x 600 mm bis etwa 1500 x 1000 mm sind üblich.
Die Anordnung der Teile auf dem Gestell bestimmt mit den Abmessungen und der geometrischen Form der Werkstücke bei Berücksichtigung der Streufähigkeit des Elektrolyts die Gestellflächenausnutzung und die Stromdichteverteilung über die Gestellfläche.
Die Gestellflächenausnutzung, d. h. das Verhältnis der Gestelloberfläche zur Fläche aller auf dem Gestell angeordneten Teile, beträgt praktisch 50 bis 60%.

10.4.3. Galvanisierautomaten

Mit Galvanisierautomaten werden Oberflächen entsprechend vorgegebener Verfahrenstechnologien - einschließlich Vor-, Zwischen- und Nachbehandlungen - im Zwangsdurchlauf nach festem oder flexiblem Programm bei exakter Einhaltung der Arbeitsbedingungen galvanisch beschichtet.

Die Automatengrundtypen

- Verbundtransportautomaten (starre Automaten),
- Trenntransportautomaten (programmgesteuerte Automaten)

unterscheiden sich durch die Art des Transportes der Behandlungsgutträger, die Steuerung des Prozeßablaufs und die Anordnung der Behälter.

■ Verbundtransportautomaten

Charakteristisch für diesen Automatentyp ist, daß jedem Förderer ein Galvanisiergutträger (Gestell, Trommel) zugeordnet ist und zwischen dem Förderer und dem Galvanisiergutträger während des gesamten Prozeßablaufs, d. h. vom Beschicken bis zum Entleeren, eine feste Verbindung besteht.

Die Förderer durchlaufen zwangsläufig mit dem zentralen Vorschubsystem gekoppelt in gleichmäßigen, getakteten Zeitintervallen den technologischen Prozeß.

Die Zeit für Heben, Vortransport und Absenken der Galvanisiergutträger wird als Überhebezeit bezeichnet und beträgt 30 bis 40 s. Die Taktzeit entspricht dem zeitlichen Abstand der Transportfolge der Galvanisiergutträger. Sie umfaßt die Überhebe- sowie die Behandlungszeit und soll nicht unter 1 min gewählt werden. Ihre obere Grenze ist mit 3 min meist verfahrenstechnisch bedingt.
Die Behandlungszeit bei Behältern mit einem Takt (z. B. Dekapieren, Spülen, Chromatieren) ≙ Taktzeit - Überhebezeit. Erfordert die Behandlungszeit mehr als eine Taktzeit, so wird der Galvanisiergutträger so lange in taktzeitlicher Folge in abgesenkter Stellung im Behälter transportiert, bis die Behandlungszeit erreicht ist.
Die Behandlungszeit bei Behältern mit mehreren Takten (z. B. alkalisch Reinigen, Galvanisieren, Trocknen) ≙ (Taktanzahl x Taktzeit) - Überhebezeit.
Eine Verkürzung der Behandlungszeit ist durch verzögertes Absenken des Galvanisiergutträgers möglich (z. B. elektrolytisches Entfetten, Chromatieren).
Es können auch Arbeitsstufen im Taktrhythmus überfahren werden. Dabei ist jedoch das ausgefahrene Behandlungsgut mindestens für die Dauer einer Taktzeit den atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt.
Bei Verbundtransportautomaten sind die Behälter längs zur Transportrichtung der Förderer aufgestellt.
Die zulässige Hubkraft der Förderer liegt zwischen 500 bis 1000 N.
Die Kapazität beim Galvanisieren von Gestellteilen wird von den Abmessungen der Gestelle bzw. der darauf angeordneten Galvanisiergutfläche sowie von der Taktzeit bestimmt.

■ Trenntransportautomaten

Charakteristisch für diesen Automatentyp ist, daß sich der Förderer bei Arbeitsstufen mit längeren Behandlungszeiten vom Galvanisiergutträger trennt, um zwischenzeitlich andere Transportoperationen durchzuführen.

Damit ist nicht jedem Galvanisiergutträger ein Förderer zugeordnet, sondern ein Förderer führt über einen bestimmten Abschnitt des Automaten die Transportabläufe entsprechend dem vorgegebenen Programm durch.
Die Programmsteuerung der Förderer sowie notwendiger verfahrenstechnischer Parameter ist das besondere Merkmal der Trenn-Transportautomaten.

Bei fixen Programmsteuerungen läuft ein am Programmschalter eingestelltes Programm im Programmspeicher als Zeitplansteuerung ab, während bei flexiblen Programmsteuerungen das Programm mit einem Programmwahlschalter an jedem Galvanisiergutträger eingestellt werden kann.
Für fixe Programmsteuerungen werden vorwiegend Kugelschritt-Schaltwerke eingesetzt; aber auch Lochbänder oder Magnetbänder, die mit Hilfe der

EDV programmiert werden können, finden als Programmspeicher Anwendung. Flexible Programmsteuerungen erfordern den Einsatz elektronischer Speicher (Magnetkernspeicher, Halbleiterspeicher).
Künftig werden für die Optimierung der Transportsteuerung, der verfahrenstechnischen Parameter sowie für die Zugabe von Regenerierlösungen und Zusätzen auch Prozeßrechner angewendet werden.
Die Taktzeit, der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Galvanisiergutausstößen, soll möglichst nicht kleiner als 5 min sein.

Die Behälter der Trenntransportautomaten stehen quer zur Transporteinrichtung der Förderer und besitzen Längen von 1,5 bis 7 m i. L. Behälterhöhen von 1 bis 2 m ermöglichen das Anwenden großer Gestellflächen.
Die zulässigen Hubkräfte der Förderer liegen zwischen 2000 bis 10 000 N.

Trenntransportautomaten können gleichzeitig für das Galvanisieren von Schüttgut, üblichen Gestellteilen und großen Einzelteilen eingesetzt werden. Sie sind deshalb besonders für Betriebe mit vielseitigem, wechselndem Produktionssortiment geeignet.

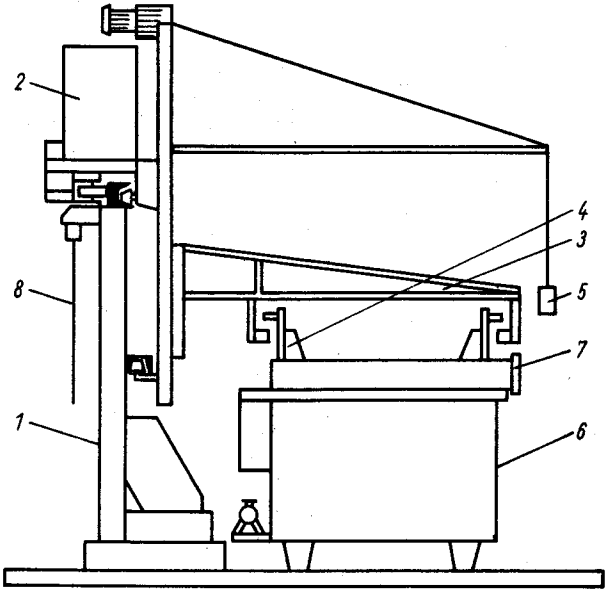


Bild 10.20. Trenntransportautomat mit Seitenförderer
1 Fahrschienengerüst
2 Seitenförderer
3 Fördererausleger
4 Katodenschiene oder Trommeltrageinheit
5 Handsteuerkasten
6 Galvanisierapparat
7 Absaugkanal
8 Schleppkabel

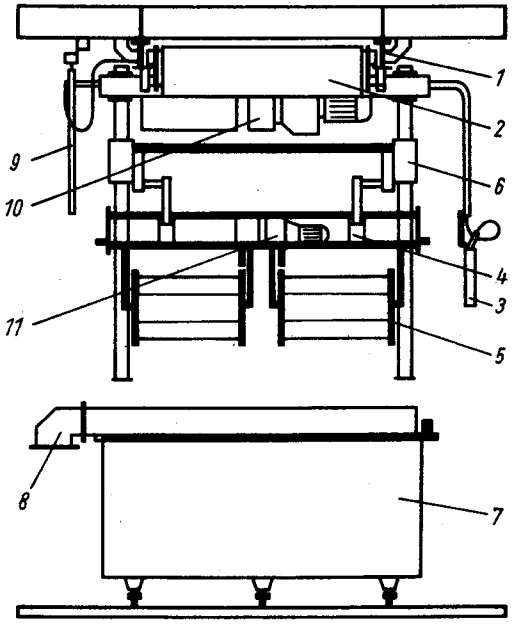


Bild 10.21. Trenntransportautomat mit Deckenförderer und Doppeltrommel-Trageinheit

1 Fahrschiene
2 Förderer
3 Handsteuerkasten
4 Doppeltrommel-Trageinheit
5 Galvanisiertrommel
6 Hubtraverse
7 Galvanisierapparat
8 Absaugkanal
9 Schleppkabel
10 Fahr- und Hubantrieb
11 Trommelantrieb

11. Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutz

11.1. Allgemeine Grundsätze

Unter sozialistischen Produktionsverhältnissen ist der Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutz darauf gerichtet, die Werktätigen vor arbeitsbedingten Gefährdungen zu schützen, ihre Gesundheit zu erhalten und ihre Leistungsfähigkeit zu erhöhen. Diese Forderungen sind in den sozialistischen Prinzipien des Gesundheits- und Arbeitsschutzes enthalten:

- Prinzip der Einheit von Planung, Produktion und Gesundheits- und Arbeitsschutz,
- Prinzip der Vermeidbarkeit von Unfällen und Krankheiten,
- Prinzip der gefahrlosen Technik,
- Prinzip der Gesundheitserziehung,
- Prinzip der differenzierten politisch-rechtlichen Verantwortung der Werktätigen mit und ohne Leitungsfunktion im Gesundheits- und Arbeitsschutz,
- Prinzip der politisch-moralischen Verantwortung und Mitwirkung der Werktätigen im Gesundheits- und Arbeitsschutz.

Der Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutz ist auf vier Ebenen wirksam durchzusetzen:

- Gewährleistung der Schutzgüte gemäß 3. Durchführungsbestimmung zur Arbeitsschutzverordnung (ASVO) vom 24.1.1980 (Schutzgüte der Arbeitsmittel, Arbeitsverfahren und Arbeitsstätten),
- Wissenschaftliche Arbeitsorganisation (WAO),
- Arbeitsschutzgerechtes Verhalten der Werktätigen (Einhalten von Geboten und Verboten, gegenseitige Kontrolle und Erziehung),
- Sicherheitstechnik (Gesamtheit der technischen Mittel, die zusätzlich angewendet werden, um die Auswirkungen noch bestehender Gefährdungen wirksam zu beseitigen oder zumindest einzuschränken).

11.2. Gesetzliche Bestimmungen

Die gesellschaftliche Bedeutung des Gesundheits- und Arbeitsschutzes sowie Brandschutzes in der DDR kommt in einer Vielzahl von Rechtsvorschriften zum Ausdruck.
Das Recht auf den Schutz seiner Gesundheit und Arbeitskraft wird jedem Bürger der DDR im Artikel 35 der Verfassung zugesichert.

Im Kapitel 10 des Arbeitsgesetzbuches (AGB) sind in den §§ 201 bis 222 alle den Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutz betreffenden gesetzlichen Bestimmungen festgelegt. Entsprechend des § 202 Abs. 1 des AGB wurde die Arbeitsschutzverordnung (ASVO) vom 1. Dezember 1977 erlassen. Sie enthält die Aufgaben der dem Betrieb übergeordneten und zentralen Organe sowie der Betriebsleiter und leitenden Mitarbeiter. Danach sind alle staatlichen Leiter dafür verantwortlich, daß die im Arbeitsgesetzbuch festgelegten Aufgaben und Pflichten des Betriebes zum Schutz der Gesundheit und Arbeitskraft der Werktätigen erfüllt werden. Nach dem § 13 der ASVO müssen alle Leiter sowie Personen, die selbständig an gefährdeten Arbeitsplätzen tätig sind, im Besitz eines gültigen Befähigungsnachweises für den Gesundheits-, Arbeits- und Brandschutz sein. Alle Werktätigen ohne Leitungsfunktion sind laut § 14 der ASVO verpflichtet, an Schulungen, Übungen (z. B. Antihavarietraining) und Belehrungen über den Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutz teilzunehmen und sich den vorgeschriebenen Prüfungen und ärztlichen Untersuchungen zu unterziehen. Sie haben ihre Teilnahme an den monatlichen Arbeitsschutzbelehrungen im Arbeitsschutzkontrollbuch durch Unterschrift zu bestätigen. Nach § 16 der ASVO sind in das Arbeitsschutzkontrollbuch alle Unfälle, arbeitsbedingten Erkrankungen, Brände, Havarien, Arbeitsschutzbelehrungen und Mängel im Gesundheits-, Arbeits- sowie Brandschutz (GAB) sowie die Maßnahmen zu ihrer Beseitigung einzutragen.
Eine besondere Bedeutung ist der Einstellungsuntersuchung laut § 207 des AGB und § 10 der ASVO und der Einstellungsbelehrung beizumessen.
Die Themen für die regelmäßig durchzuführenden Arbeitsschutzbelehrungen sind in den jährlichen Themenplänen so einzuordnen, daß die Werktätigen mindestens aller zwei Jahre mit den für sie zutreffenden Rechtsvorschriften, Arbeitsschutzanordnungen (ASAO), Brandschutzanordnungen (BSAO), DDR-Standards (TGL) und betrieblichen Festlegungen vertraut gemacht werden.

In der TGL 30240 Gesundheits- und Arbeitsschutz, Brandschutz, Galvanotechnik sind allgemeine Festlegungen zur Projektierung, Instandhaltung, Überprüfung und Instandsetzung galvanotechnischer Anlagen und Ausrüstungen sowie sicherheitstechnische Forderungen für Arbeitsstätten, Anlagen und Ausrüstungen, Be- und Entlüftung, Behandlungsgut und Abwässer sowie das arbeitsschutz- und brandschutzgerechte Verhalten in den Arbeitsstätten der Galvanotechnik geregelt.

- Maximale Arbeitsplatzkonzehntration (MAK-Werte)

An galvanischen Anlagen bzw. Apparaten entstehen im Arbeitsprozeß toxisch wirkende Gase oder Dämpfe. Sie gefährden die Beschäftigten, wenn eine bestimmte Konzentration überschritten wird. Der MAK-Wert gibt die maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration gesundheitsschädlicher Stoffe in mg/m^3 an (MAK-Werte entsprechend TGL 32610/01-02). An besonders gefährdeten

Arbeitsplätzen sind Kontrollmessungen auszuführen. Es wird eine enge Zusammenarbeit mit der Arbeitsschutz- und Arbeitshygieneinspektion angeraten.

■ Elektrische Anlagen

Elektrische Anlagen bzw. elektrische Versorgungsleitungen dürfen nur unter Beachtung der ABAO 900/1 - Elektrotechnische Anlagen - durch fachkundige Werktätige unter verantwortlicher Leitung eines berechtigten Herstellers errichtet, verändert oder erstmalig in Betrieb gesetzt werden.

■ Hebezeuge, Lastaufnahmemittel

Hebezeuge an galvanischen Anlagen sind entsprechend der Bestimmung der TGL 30350/01-15 zu montieren, in Betrieb zu nehmen, zu warten und instand zu halten. Das Einwirken von Säuredämpfen oder Elektrolytspritzern auf tragende Teile am Hebezeug oder auf Lastaufnahmemittel erfordert eine regelmäßige im Hebezeugbuch nachzuweisende Kontrolle.

11.3. Körperschutzmittel

Nach § 206 des Arbeitsgesetzbuches hat jeder Betrieb die erforderlichen Körperschutzmittel kostenlos zur Verfügung zu stellen und für die ständige Verwendungsfähigkeit sowie den bestimmungsgemäßen Einsatz zu sorgen.
Der zentrale Artikelkatalog der Volkswirtschaft der DDR enthält für Körperschutzmittel alle sachlichen Angaben über die

- Schutzwirkung,
- Verwendung für die jeweilige Arbeitstätigkeit,
- Werkstoffe, aus denen die Körperschutzmittel gefertigt sind,
- Formbeschreibung und Bilddarstellung der Erzeugnisausführung.

Die Arbeitsschutzkleidung soll den Werktätigen bei der Ausübung seiner Arbeit vor Gefährdungen bzw. Schädigungen schützen.
Zur Arbeitsschutzkleidung des Galvaniseurs gehören:

- Säureschutzanzug aus PVC-Gewebe oder aus Säureloden,
- Unterwäsche,
- Gummistiefel in säurefester Ausführung,
- Gummischürze und Gummihandschuhe mit unterschiedlicher Stulpenlänge.

In der TGL 30865 sind für die Arbeitsschutzkleidung allgemeine Schutzforderungen, Klassifikation und Schutzmaterialien aufgeführt. Zu den in der Galvanotechnik benötigten Körperschutzmittel gehören weiterhin die Schutzbrille nach TGL 30922 und Atemschutzmaske. Der Galvaniseur ist verpflichtet, diese Körperschutzmittel zu tragen.

Die Schutzbrillen müssen so gestaltet sein, daß die Augenpartie allseitig umschlossen ist und ein Eindringen von Flüssigkeit bzw. Elektrolytspritzern ausgeschlossen bleibt. Das Arbeiten mit seitlich offenen Brillen ist verboten. Zum Schutz der Atemwege müssen für alle Arbeiten, bei denen Gase, Dämpfe, Rauche, Stäube und Nebel entstehen können, Atemschutzmasken getragen werden (ASAO 72/1 Atemschutzgeräte).
Beim Umgang mit stäubenden und ätzenden Chemikalien ist das Tragen einer Atemschutz-Halbmaske mit Atemschutzfilter, die Mund und Nase umschließt, Vorschrift. Der Atemschutzfilter mit Schwebestoffschutz hält den Feinstaub zurück und läßt sich leicht auswechseln.

Kennzeichnung der Atemschutzfilter nach TGL 21362 Bl. 1

Kennbuchstabe	Kennfarbe	Anwendungsgebiet
A	hellbraun	organische Stoffe, wie Lösungsmittel
B	grau	saure Gase, wie Halogene, Halogenwasserstoffe, auch nitrose Gase
E	gelb	Schwefeldioxid
F	rot	schädliche Stoffe in Brandgasen (außer Kohlenoxid), saure Gase, Halogene, Halogenwasserstoffe, auch nitrose Gase
G	blau	Zyanwasserstoff
K	hellgrün	Ammoniak
L	gelb-rot	Schwefelwasserstoff
M	gelb-hellgrün	Schwefelwasserstoff, Ammoniak
St	weiß	Schwebstoffe, Rauche, Nebel
	metallisch-blank	Feinstäube

11.4. Gesundheits- und Körperpflege

Auf die Wichtigkeit der gesunden Lebensführung und der Körperpflege ist in regelmäßigen Belehrungen hinzuweisen.
Vor jedem Arbeitsbeginn, also auch nach jeder Pause, müssen Hände, Unterarme und wenn erforderlich auch Gesicht und Hals mit einer geeigneten Hautschutzsalbe behandelt werden, die vom Betrieb kostenlos zur Verfügung zu stellen ist. Bei jeder Arbeitsunterbrechung, z. B. zur Einnahme von Speisen und Getränken, sind die Hände gründlich zu waschen.
Treten trotz laufender intensiver Hautpflege bei Werktätigen immer wieder Hautreizungen und Entzündungen auf, so ist nach Konsultation eines Facharztes und erfolgter Ausheilung ein Arbeitsplatzwechsel vorzunehmen.

11.5. Schleifen und Polieren

Beim Schleifen und Polieren werden besonders hohe Anforderungen an das arbeitsschutzgemäße Verhalten der Werktätigen gestellt. Beim Bürsten und Polieren besteht die Gefahr, daß dem Schleifer die Teile aus den Händen gerissen und in den Absaugkasten oder den Arbeitsraum geschleudert werden. Deshalb sollen alle ringförmigen und stark profilierten Teile in Schleifvorrichtungen bzw. mit Holzfutter geschliffen, gebürstet und poliert werden.
Die zulässige Umfangsgeschwindigkeit für Schleifkörper beträgt 30 m/s. Bei der Drehzahländerung der Schleif- und Poliermotore von 1400 auf 2800 U/min darf deshalb der Scheibendurchmesser von 200 mm nicht überschritten werden. Besonders für das Schleifen mit massiven Schleifscheiben sind die Vorschriften der TGL 30266/07 zu beachten.
Der beim Schleifen und Polieren entstehende Schleif- und Polierstaub ist unmittelbar an der Entstehungsstelle abzusaugen und in einem Staubabscheider aufzufangen. Die besonders beim trocknen Vorschleifen (Feuern) entstehenden Funken können den in den Absaugrohren abgelagerten Poliermüll zum Entzünden bringen. Um dieser Brandgefahr entgegenzuwirken, ist mindestens wöchentlich einmal die gesamte Absauganlage einschließlich Staubabscheider zu reinigen. Der am Arbeitsplatz anfallende Schleif- bzw. Poliermüll ist täglich zu entfernen.

11.6. Umgang mit Chemikalien

11.6.1. Organische Lösemittel

Zum Beseitigen grober Fett- und Schmutzverunreinigungen kommen organische Lösemittel und alkalische Reinigungslösungen zur Anwendung.
Aufgrund des hohen Gefährdungsgrades durch brennbare organische Lösemittel sollen nur noch nichtbrennbare (z. B. Tri- und Perchlorethylen) verwendet werden. Über die Gefahren beim Umgang mit diesen Lösemitteln sind die Werktätigen nach dem Tri-Merkblatt zu belehren. Tri-Dämpfe wirken in größeren Mengen und auf die Dauer eingeatmet narkotisch und stark gesundheitsschädigend. Bei Tri-Vergiftungen ist sofortige ärztliche Behandlung erforderlich. Bis zum Eintreffen des Arztes ist der Betroffene in Decken zu hüllen und mit frischer Luft bzw. Sauerstoff zu versorgen.

11.6.2. Säuren

Beim Umgang mit Säuren hat der Galvaniseur Arbeitsschutzanzug, Gummistiefel, -schürze, -handschuhe und Schutzbrille zu tragen. Hochgewickelte Ärmel sind herunterzustreifen.

Zum Abfüllen von konzentrierter Schwefelsäure müssen trockene und saubere PVC-Eimer verwendet werden. Konzentrierte Schwefelsäure ist stark hygroskopisch. Sie darf beim Mischen nur mit dünnem Strahl und ständigem Umrühren in das Wasser einlaufen. Dadurch kann ein übermäßiges örtliches Erwärmen und Verspritzen der Säurelösung vermieden werden. Siehe TGL 35163.

Salzsäurebeizen dürfen nicht über 40 °C erwärmt werden, da sonst giftiges Chlorwasserstoffgas entweicht.

Beim Beizen mit Salpetersäure und beim Brennen treten gesundheitsschädigende nitrose Gase auf. Diese wirken nicht sofort beim Einatmen, sondern erst nach Stunden plötzlich und heftig. Zum Abwenden der Gefahren beim Arbeiten mit Salpetersäure sind die Bestimmungen der TGL 37440 – Umgang mit Salpetersäure – zu beachten.

Für Flußsäure und Flußsäurebeizen gelten die Bestimmungen der TGL 37178. Das Einatmen von Flußsäuredämpfen kann zu Störungen im Kalkstoffwechsel führen. Flußsäure verursacht auf der Haut tiefgreifende und schlechtheilende Gewebezerstörungen, die weit über eine übliche Säureätzwirkung hinausgehen.

11.6.3. Alkalische Lösungen

Beim Umgang mit Alkalien ist der Körper vor Verbrennungen und Verätzungen mit heißer Lauge zu schützen. Das Tragen von Gummihandschuhen mit langen Stulpen, Gummischürze und Schutzbrille ist Pflicht. Da sich beim Auflösen von alkalischen Salzgemischen am Behälterboden konzentrierte und überhitzte Lösungsschichten ausbilden und bei plötzlich einsetzendem Umrühren eine explosionsartige Wasserverdampfung eintreten kann, hat das Auflösen genau nach den Arbeitsvorschriften des Herstellers zu erfolgen.

11.6.4. Zyanidische Salze und Lösungen

In der Galvanotechnik haben die zyanidhaltigen Salze bzw. Elektrolyte die größte Giftwirkung. Die Giftigkeit der Zyanide ist durch den bei ihrer Zersetzung auftretenden Zyanwasserstoff bedingt. Er greift das Atemzentrum an und lähmt die innere Atmung, die den Austausch von Sauerstoff und Kohlendioxid in den Zellen ermöglicht. Gelangt Zyanid in den Magen, so setzt es sich mit der Magensäure zu Blausäure um. Wegen der hohen Vergiftungsgefahr unterliegen alle zyanidhaltigen Salze besonders strengen Vorschriften hinsichtlich Umgang, Lagerung und Kennzeichnung (Gesetz über den Verkehr mit Giften - Giftgesetz - vom 7. April 1977).

11.6.5. Chrom(VI)-salze und -lösungen

Chrom(VI)-verbindungen (besonders Chromsäure) können zu schweren Gesundheitsschädigungen führen. Die gesunde Haut wird kaum angegriffen, jedoch entstehen bei Hautabschürfungen oder Hautrissen tiefgreifende, lochartige Chromsäuregeschwüre, die einen langwierigen Heilverlauf nehmen.

An Chromelektrolyten treten bei ungenügender Absaugung Nebel in den Arbeitsraum, die beim Einatmen die Nasenschleimhäute und vorderen Atmungswege reizen. Durch Ablagern winziger Chromsäurekristalle im Naseninnern kann es zu Entzündungen mit Schorf- und Geschwürbildung kommen. Deshalb müssen Chromapparate mit einer ausreichend dimensionierten Randabsaugung versehen sein.
Bei hautempfindlichen Personen bilden sich äußerst hartnäckige, rückfällige Hautekzeme, vornehmlich an Händen, inneren Unterarmen, freien Hals- und Gesichtspartien aus. Einzige Abhilfe ist auch hier sofortige Behandlung durch den Facharzt und Arbeitsplatzwechsel.
An Chromapparaten ist grundsätzlich die Schutzbrille zu tragen (Spritzgefahr).

11.6.6. Nickelelektrolyt

Bei Personen, die gegenüber Nickel und Nickelverbindungen allergisch reagieren, treten Hautekzeme auf.
Nickelallergie ist als Berufserkrankung anerkannt, ein Arbeitsplatzwechsel ist dringend erforderlich.

11.6.7. Elektrolytproben

Nach § 3 Abs. 5 des Giftgesetzes vom 7. April 1977 ist es verboten, Gifte (Elektrolytproben) in solchen Flaschen, Gefäßen oder Behältnissen aufzubewahren oder zu verschicken, deren Form oder Bezeichnung die Gefahr einer Verwechslung des Inhalts mit Lebensmitteln, Arzneimitteln, Gesundheitspflegemitteln oder Futtermitteln herbeiführen kann. Jede Elektrolytprobe muß in einem geeigneten bzw. für die Zusammensetzung der Verfahrenslösung vorgeschriebenen Behälter aufbewahrt, transportiert oder verschickt und eindeutig entsprechend den Festlegungen des § 10 der 1. Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz gekennzeichnet werden. Für den Versand sind die 3. Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz - Transport von Giften - und die Transportordnung für gefährliche Güter (TOG) zu beachten!

11.7. Befähigungsnachweis für Giftbeauftragte

Voraussetzung für das arbeitsschutzgerechte Arbeiten in der Galvanotechnik ist das Einhalten aller Bestimmungen, die im Giftgesetz vom 7. April 1977 und seinen Durchführungsbestimmungen enthalten sind. Der Erwerb des Befähigungsnachweises ist für die Bestätigung als Giftbeauftragter in Galvanikbetrieben erforderlich.

11.8. Erste Hilfe

Entsprechend der ASAO 20/1 § 2 Abs. 2 sind in jedem Arbeitsbereich ausgebildete Gesundheitshelfer einzusetzen. Verantwortlicher Leiter und Gesundheitshelfer müssen genaue Kenntnis über die im Sanitätsschrank enthaltenen Medikamente und ihre sachgerechte Anwendung haben. Neben jedem Sanitätsschrank sollte eine Tafel mit Hinweisen zur Ersten Hilfe bei Unfällen in der Galvanotechnik angebracht sein. Bei jedem Unfall ist nach der Ersten Hilfe der Betroffene dem Arzt zuzuführen bzw. die Schnelle Medizinische Hilfe unter Angabe der Vergiftungsursache und Vergiftungssymptome anzufordern.
Zur Ersten Hilfe bei Unfällen im Umgang mit Chemikalien in der Galvanotechnik gelten für den Laien folgende Hinweise.

■ Vergiftung durch Zyanide

Einatmen von Zyanwasserstoff (Blausäure)

- Sofort Frischluft zuführen, Selbstschutz beachten!
- Gegenmittel: Einatmen von Amylnitrit
  3 bis 6 Tropfen in einem Tuch für 10 s in Abständen von 2 min dem Betroffenen vor Mund und Nase halten!
- Betroffene Kleidung entfernen!
- Benetzte Haut mit Wasser waschen!
- Maskenbeatmung, keine Mund-zu-Mund- bzw. Mund-zu-Nase-Beatmung!

Zyanidaufnahme durch den Mund (oral)

- Sofort Erbrechen herbeiführen durch schluckweises Trinken von warmer Kochsalzlösung (1 Eßlöffel NaCl auf ein Glas Wasser) oder
- Magnesiumoxid-Aufschlämmung
  10 g Magnesiumoxid (MgO) für je 100 ml Wasser unter Zugabe von 2 g Eisen(II)-sulfat ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$).

■ Vergiftung durch Säuren

Äußere Verätzungen

- Konzentrierte Säure sofort mit saugfähigem Material abtupfen!

- Betroffene Kleidung entfernen!
- Betroffene Haut gründlich mit fließendem Wasser abspülen!

Augenverletzungen

- Auge bei geöffnetem Lidspalt unter fließendem Wasser spülen (etwa 10 min)!

bei Flußsäure

- Zuerst mit fließendem Wasser spülen, dann laufende Spülung mit 1%iger Natriumhydrogenkarbonat-Lösung!

Aufnahme von Säuren durch den Mund

- Kein Erbrechen herbeiführen!
- Keine Karbonate eingeben!
- Reichlich Wasser trinken!
- Milch oder Eiermilch eingeben!
- Vorsichtig Magnesiumoxid-Aufschlämmung eingeben!

Einatmen von nitrosen Gasen

- Sofort Frischluft zuführen!
- Absolute Körperruhe!

■ Vergiftung durch Laugen

Äußere Verätzungen

- Betroffene Kleidung entfernen!
- Betroffene Haut sofort gründlich mit fließendem Wasser abspülen!

Augenverletzungen

- Auge bei geöffnetem Lidspalt unter fließendem Wasser spülen!

Aufnahme von Lauge durch den Mund

- Kein Erbrechen herbeiführen!
- Reichlich Wasser trinken!
- Milch oder Eiermilch eingeben!
- Eigeben von verdünnter Essigsäure oder Zitronensäure 1 bis 2%ig!

■ Vergiftung durch Metallsalze

Aufnahme von Metallsalzlösungen durch den Mund

- Sofort Erbrechen herbeiführen!
- Abführmittel eingeben: 1 Glas warmes Wasser mit 1 Eßlöffel Natriumsulfat (Na_2SO_4)!
- Als Gegenmittel Milch oder Eiermilch eingeben!

Verbrennungen

- Festgeklebte Kleidung nicht entfernen!
- Verbrannte Hautpartien ausgiebig mit fließendem, kaltem Wasser behandeln!
- Brandwunden mit sterilem Verband bedecken und locker verbinden!
- Brandblasen nicht öffnen!

11.9. Antihavarieordnung

Für jeden Arbeitsbereich ist zur wirksamen Bekämpfung von Havarien ein Antihavarieplan aufzustellen.
Er muß enthalten:

1. Geltungsbereich
2. Alle im Geltungsbereich möglichen Havarien, z. B.
   - Austritt brennbarer, explosibler oder gesundheitsschädlicher Gase und Dämpfe,
   - Explosionen und Brände,
   - Rohrbrüche in Wasser- und Elektrolytrohrleitungen,
   - undichtwerdende Behälter, die Verfahrenslösungen, Säuren oder Laugen enthalten,
   - Havarien im Elt-Bereich.
3. Einzuleitende Gegenmaßnahmen
4. Evakuierungsplan
   - Notausgänge, Fluchtwege, Sammelplatz
5. Meldesystem
   - Reihenfolge der zu benachrichtigenden Personen mit Telefonnummer,
   - weitere wichtige Notrufe, wie
     Schnelle Medizinische Hilfe, Feuerwehr, Volkspolizeikreisamt, Toxikologischer Auskunftdient.
6. Festlegungen zum Antihavarietraining.

12. Umweltschutz in der Galvanotechnik

12.1. Gesetzliche Bestimmungen

Galvanotechnische Anlagen und die darin betriebenen Prozesse bedingen gleichzeitig Anlagen und Verfahren zur Wertstoffrückgewinnung und zur schadlosen Beseitigung der anfallenden Abprodukte.
Entsprechend der 6. DVO zum Landeskulturgesetzt werden unter Abprodukten Stoffe verstanden, die im gesellschaftlichen Produktions- bzw. Reproduktionsprozeß als Abfälle in fester, flüssiger und gasförmiger Form anfallen.
In den Abwassereinleitungsbedingungen GBl. I 1978 Nr. 29 S. 324 vom 17.9.1978 wurden Festlegungen getroffen für

- die Abgrenzung der Verantwortung für Abwasseranlagen,
- Abwassereinleitungsverträge,
- Grundsätze für die Einleitung von Abwasser,
- Richtwerte für Abwasserinhaltsstoffe.

Für die Galvanotechnik fordern diese gesetzlichen Festlegungen nicht nur die Beseitigung der Schadstoffe in Abluft und Abwässern, sondern auch die Rückgewinnung von Wertstoffen, Chemikalien und Wasser. Alle Rückgewinnungsverfahren sind Trennungsverfahren, die auf chemischen, physikalischen oder physikochemischen Grundoperationen beruhen, für die in jedem Falle ein Energie- und Arbeitsaufwand erforderlich ist.
Anlagen zur Schadstoffbeseitigung in der Abluft, zur Abwasserreinigung, für die Rückgewinnung von Wertstoffen und zur schadlosen Beseitigung der Abprodukte erhöhen den Investitionsaufwand galvanotechnischer Anlagen beträchtlich. Sie sind jedoch zur Vermeidung von Wasserschadstoffhavarien und zum Erhalten des ökologischen Gleichgewichts zwingend notwendig und müssen deshalb entsprechend gesetzlicher Bestimmung Bestandteil der Planung und Projektierung sein.

12.2. Abstoffarme Technologien

12.2.1. Umweltfreundliche Prozeßlösungen

Den Forderungen des Landeskulturgesetzes und der Abwassereinleitungsbedingungen wird am besten durch die Entwicklung und Einführung abstoffarmer Technologien entsprochen. Dazu gehören gift- und komplexbildnerfreie Elektrolyte mit niedriger Metallionenkonzentration, wie z. B. al-

kalisch-zyanidfreie Zinkelektrolyte, niedrigkonzentrierte Chromelektrolyte und Chromatierlösungen. Das Betreiben derartiger Prozeßlösungen erfordert einen erhöhten Aufwand für Technologie und Überwachung, der jedoch durch die reduzierten Abwasserkosten kompensiert werden kann.

12.2.2. Spültechnik

Progressive Spültechnik bedeutet nicht nur die Einsparung von Wasser, sie ist auch die Grundlage für alle Rückgewinnungsverfahren von Stoffen und Kreislaufprozessen geworden.
In Abhängigkeit von den vorhandenen Anlagen und den zu behandelnden Werkstücken werden Kombinationen von Spülsystemen angewendet. Dazu gehören Stand- und Kaskadenspülen sowie die Spritz- bzw. Sprühspritzverfahren (s. Spülen Abschn. 5.2.6.).
Alle Spülverfahren haben zwei Forderungen zu genügen:

- Die Spülwirkung muß so gut sein, daß die geforderte Spülqualität erreicht wird, und
- sie müssen den Bedingungen des nachfolgenden Abwasserreinigungsprozesses entsprechen.

Wertstoffrückgewinnungsverfahren erfordern möglichst kleine Spülwasservolumina.
Bei Wasserrückgewinnungsanlagen mittels Ionenaustauscher bestimmt die Kapazität der Anlage die Konzentration der Spülwässer.

12.2.3. Rückgewinnung von Stoffen und Prozeßlösungen

Eine optimale Rückgewinnung ausgeschleppter Wertstoffe ist dann erreicht, wenn sie in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung der Verfahrenslösung wieder zugeführt werden können. Das Ergänzen der Verdunstungsverluste bei Prozeßlösungen mit Arbeitstemperaturen größer 40 °C aus dem Sparspülbehälter ist die einfachste Methode zur Rückführung der ausgeschleppten Elektrolytmenge. Bei kaltarbeitenden Elektrolyten müssen alle Spülwässer in gesonderten Anlagen aufkonzentriert werden. Als Verfahren werden die umgekehrte Osmose, die Vakuumverdampfung und die Verdunstung nach dem Prinzip des Sprühkühlturms genutzt. Beim Verdampfen ist die gesamte Verdampfungsenthalpie von außen zuzuführen, beim Verdunsten entnimmt das Wasser die Verdampfungsenergie seinem eigenen Wärmeinhalt und dem seiner Umgebung.
Für die selektive Rückgewinnung von Metallen hat man folgende Trennverfahren eingeführt:

- Chemische Verfahren beruhen auf der Zementation von edleren Metallen durch unedlere, z. B. die Zementation von Kupfer aus Ätzlösungen durch Eisen.

- Ionenaustauschverfahren werden effektiv zur Rückgewinnung von Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Chromsäure aus Spülwässern eingesetzt. Außerdem lassen sich mit diesem Verfahren Chromelektrolyte, Chromatierlösungen und Beizen speziell auf Phosphorsäurebasis von Fremdmetallen reinigen. Der Einsatz von Ionenaustauschermembranen als semipermeable Wände sowie die Auswahl spezifischer Austauscherharze haben diesem Verfahren weite Bereiche erschlossen.
- Elektrolyseverfahren dienen dem Rückgewinnen vor allem der Metalle Gold, Silber, Kupfer und Nickel. Die konstruktive Gestaltung der Elektrolysezellen ist für die katodische Abscheidung der Metalle von entscheidender Bedeutung. Die einzelnen Zellentypen unterscheiden sich in der Größe der Elektroden und den Bedingungen für den Stofftransport im katodischen Phasengrenzbereich. Viele Elektrolysezellen ermöglichen nur eine teilweise Entmetallisierung. Wird die Elektrolyse jedoch so geführt, daß auch bei niedrigem Metallionengehalt genügend entladbare Ionen an die Katode gelangen und eine Rücklösung des Metallniederschlags unterbleibt, lassen sich die Edelmetalle praktisch vollständig aus den Lösungen abscheiden. Die Elektrolysemethode eignet sich sowohl für Spülwässer zur selektiven Abscheidung eines Metalls als auch zur Reinigung metallhaltiger Abwässer.

12.3. Methoden der Abwasserreinigung

12.3.1. Behandlungsgrundsätze

Die Abwasserbehandlung in Galvanisierbetrieben hat nach den Festlegungen der TGL 11072/01-02 und den Forderungen der Abwassereinleitungsbedingungen zu erfolgen.
Spülabwässer aus galvanischen Abteilungen sind innerhalb der Arbeitsräume nach den Abwasserarten

- chromsaure bzw. chromathaltige,
- zyanidische,
- saure und alkalische

zu trennen und abzuleiten. Bei gemeinsamer Behandlung und bei Anwendung des Ionenaustauschverfahrens können die chromsauren bzw. chromathaltigen mit den sauren bzw. alkalischen Spülabwässern zusammen abgeleitet werden.

Konzentrate und Halbkonzentrate müssen nach Art getrennt separaten Stapel- oder Behandlungsbehältern zugeführt werden. Öl und Leichtflüssigkeiten, die in galvanische Abwässer gelangen können, sind vor der Behandlung über einen Leichtflüssigkeitsabscheider nach TGL 11399/01 zu führen. Emulsionen sind unter Zusatz geeigneter Fällungsmittel zu brechen. Fetthaltige Abwässer müssen in Fettabscheidern nach TGL 11079/01 geklärt werden. Bei Anfall von chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff,

Perchlorethylen, Trichlorethylen, sind geschlossene Reinigungssysteme für das vollständige Zurückhalten dieser Stoffe vorzusehen.
Zur Abwasserbehandlung werden diskontinuierliche und kontinuierliche Verfahren oder deren Kombination eingesetzt.
Für kleine Betriebseinheiten hat sich die diskontinuierliche Abwasserreinigung als vorteilhafte Methode bewährt.
Die kontinuierliche Abwasserbehandlung setzt vom Investitionsaufwand eine täglich anfallende Mindestmenge voraus. Als Grenzwert für den Gesamtabwasseranfall gilt größer 50 m^3/d.
Während der Abwasserbehandlung muß eine sichere Überwachung aller Parameter und Reaktionsabläufe durch entsprechende Meß- und Steuergeräte erfolgen. Bei der kontinuierlichen Abwasserbehandlung sind den Abwasserbehandlungsanlagen Pufferbecken zum Ausgleich von Mengen- und Konzentrationsunterschieden vorzuschalten. Die kombinierte Anwendung beider Verfahren bringt in den meisten Fällen die wirtschaftlichste Lösung.
Für das Einleiten von galvanischen Abwässern in das öffentliche Entwässerungsnetz gelten nach den Abwassereinleitungsbedingungen für Abwasserinhaltsstoffe folgende Richtwerte:

abfiltrierbare (ungelöste) Stoffe	500 mg/l
absetzbare Stoffe (nach 15 min)	2 ml/l
BSB_5	500 mg/l
CSV_{Cr}	1200 mg/l
CSV_{Mn}	500 mg/l
Gesamtsalz außer Härtebildner und Sulfat	500 mg/l
Sulfat	300 mg/l
pH-Wert	6,0 bis 9,0
Eisen, gelöst	5 mg/l
Chrom VI	0,2 mg/l
Chrom III	1 mg/l
Zink	5 mg/l
Kupfer	1 mg/l
Kadmium	0,5 mg/l
Blei	1 mg/l
Quecksilber	0,1 mg/l
Nickel	5 mg/l

Mineralöle, tierische und pflanzliche Fette, extrahierbare Stoffe	100 mg/l
Sulfide, Schwefelwasserstoff (als S berechnet)	5 mg/l
Stickstoff (als N bezeichnet)	75 mg/l
Phosphor (als P berechnet)	10 mg/l
freies Chlor	5 mg/l
wasserdampfflüchtige Phenole (berechnet als C_6H_5OH)	50 mg/l
Detergentien	20 mg/l
freies Zyanid	0,1 mg/l
komplex gebundenes Zyanid	50 mg/l
Temperatur	35 °C

Das Festlegen der Güteklasse und damit der Grenzwert für die Beschaffenheit des jeweiligen Abwassers erfolgt durch die örtlichen Organe der Wasserwirtschaft.

12.3.2. Chemische Behandlung verdünnter Abwässer

12.3.2.1. Zyanidhaltige Abwässer

Das Entgiften von Zyanid erfolgt durch Oxydation mit stark wirkenden Oxydationsmitteln. Hierfür wird überwiegend Chlor Cl_2 bzw. Natriumhypochloritlösung NaOCl (Chlorbleichlauge) verwendet.
Die Entgiftungsreaktion verläuft dabei in drei Stufen

$$2\ NaCN + 2\ NaOCl + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ CNCl + 4\ NaOH$$

$$2\ CNCl + 4\ NaOH \longrightarrow 2\ NaCNO + 2\ NaCl + 2\ H_2O$$

$$2\ NaCNO + 3\ NaOCl + H_2O \longrightarrow 2\ CO_2 + N_2 + 3\ NaCl + 2\ NaOH$$

$$2\ NaCN + 5\ NaOCl + H_2O \longrightarrow 2\ CO_2 + N_2 + 5\ NaCl + 2\ NaOH$$

Für den Reaktionsablauf ist ein pH-Wert > 10 erforderlich. Wesentlich für den vollständigen Reaktionsablauf ist ein gutes Durchmischen im Reaktionsbecken. Die Reaktionszeit soll mindestens 30 Minuten betragen.
Die durch die Oxydation des Zyanids vorentgifteten Abwässer werden der Schlußreinigung zugeführt, in der die Schwermetalle als Hydroxidschlamm ausgeschieden werden.
Zur vollständigen Oxydation von 1 kg Zyanid (CN^-) werden theoretisch folgende Chemikalienmengen benötigt:

7,2 kg NaOCl (das entspricht 60 kg Chlorbleichlauge bei einem Gehalt von 12 bis 13% aktiven Chlor)

1,55 kg NaOH

Der tatsächliche Verbrauch ist von dem vorhandenen Metallzyanidkomplex abhängig.
Andere Methoden der Zyanidentgiftung basieren auf der Oxydation mit Formaldehyd, Ozon oder durch Elektrolyse.

12.3.2.2. Chromat- und chromsäurehaltige Abwässer

Chrom (VI)-verbindungen werden durch Reduktion in die ausfällbare dreiwertige Form überführt. Bei der anschließenden Neutralisation werden die dreiwertigen Chromverbindungen als Hydroxid ausgefällt. Zur Reduktion wird hauptsächlich Natriumhydrogensulfit $NaHSO_3$ verwendet. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$4\ H_2CrO_4 + 6\ NaHSO_3 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2SO_4 + 10\ H_2O$$

Für die vollständige Reduktion ist es notwendig, daß der pH-Wert unter 2,5 liegt. Der pH-Wert wird mit Schwefelsäure eingestellt, die auch für den Reaktionsablauf erforderlich ist.
Zum Entgiften von 1 kg Chromsäureanhydrid CrO_3 sind theoretisch 1,56 kg $NaHSO_3$ und 0,74 kg H_2SO_4 notwendig. Der tatsächliche Chemikalienverbrauch liegt auch hier über den theoretisch ermittelten Werten.
Die vorentgifteten chromsauren Abwässer werden zum Ausfällen des Chroms als Hydroxid und zur Neutralisation der Lösung der Schlußreinigung zugeführt.
Um den Entgiftungsaufwand einzuschränken, hat sich das Tauchentgiften nach dem Standspülen im Galvanisierprozeß bewährt. In einer 2- bis 3%igen Natriumhydrogensulfitlösung (pH-Wert < 2,5) werden die an den Werkstücken haftenden Chrom(VI)-verbindungen reduziert, wobei kein Angriff der Oberfläche erfolgt.
Ein weiteres Verfahren beruht auf der chemischen Reduktion mit Eisen(II)-ionen und Schwefelsäure in einer Elektrolysezelle, wobei die als Nebenprodukt gebildeten Eisen(III)-ionen elektrolytisch an Bleielektroden zu Eisen(II)-ionen reduziert werden. Diese stehen dann zur chemischen Reduktion von Chrom(VI)-ionen erneut zur Verfügung.

12.3.2.3. Reinigung durch Ionenaustauschverfahren

Ionenaustauschprozesse auf der Basis von Austauschharzen werden für die Reinigung von Spül- und Abwässern, verunreinigten Verfahrenslösungen sowie zunehmend auch für die Wertstoffrückgewinnung eingesetzt.
Ionenaustauscher bestehen aus einem hochmolekularen Kunstharzgerüst, der sogenannten Matrix. Freizugängliche, chemisch gebundene polare Atomgruppen geben durch Dissoziation z. B. Wasserstoff- oder Hydroxylionen ab und tauschen sie gegen andere Ionen aus. Je nach Art ihrer Ladung werden Ka-

tionen- und Anionenaustauscher unterschieden. Ihre chemische Zusammensetzung, Porengröße, Acidität bzw. Basizität und ihr Vernetzungsgrad bestimmen den Anwendungszweck. Die zu behandelnden Flüssigkeiten werden durch Säulen geleitet, in denen sich das Harzgranulat (Ionenaustauscherbett) befindet. Sind die Ionenaustauscherharze mit den aus der Lösung zu entfernenden Ionen beladen, können sie durch Säuren bzw. Laugen regeneriert und nach gründlichem Spülen erneut verwendet werden. Die sauren bzw. basischen Lösungen, die die entfernten Ionen enthalten, werden als Eluate oder Regenerate bezeichnet (s. Abschn. 3.1.1.2.).

Ionenaustauscheranlagen werden in der Galvanotechnik für die Entsalzung des Brauchwassers und zur Kreislaufführung von Fließspülwässern eingesetzt. Derartige Anlagen werden vorzugsweise dort aufgestellt, wo große Spülwassermengen in hoher Qualität gefordert sind. Das von störenden Ionen gereinigte Wasser kann bis zu 95% dem Wasserkreislauf wieder zugeführt werden.

Bei der Wiederverwendung des Wassers müssen jedoch auch Einschränkungen gemacht werden, da organische Bestandteile, wie Glanzbildner und Tenside, durch Ionenaustauscher nicht entfernt werden. Es erfolgt eine Anreicherung dieser Stoffe im Kreislaufsystem. Für die Regenerierung empfindlicher Elektrolyte oder für die letzte Spülstufe vor dem Galvanisieren sollte deshalb Frisch- oder entsalztes Wasser verwendet werden. Vorgeschaltete Kies-Aktivkohlefilter halten zwar mechanische Verunreinigungen zurück, können aber nicht alle organischen Stoffe binden.

Die nach der Regenerierung der Austauscherharze anfallenden Eluate werden entgiftet bzw. neutralisiert und der Schlußreinigung zugeführt. Dabei handelt es sich um bedeutend kleinere Volumina als bei der konventionellen Reinigung des gesamten Spülwassers.

Mit der umfassenden Wertstoffrückgewinnung werden Anstrengungen unternommen, die Eluate weiter aufzuarbeiten. Dazu können die Spülwasserkreislaufanlagen mit anderen Rückgewinnungsverfahren kombiniert werden, z. B. mit selektiven Ionenaustauschkolonnen, Fällungs- und Verdampfungsanlagen, Elektrolyse- und Dialysezellen. Um die Wertstoffrückgewinnung möglichst effektiv zu gestalten, werden nicht mehr alle Spülwässer gemeinsam durch die Ionenaustauscheranlage geführt. Den einzelnen Verfahrensstufen werden eigene Kreisläufe zugeordnet, um entweder aus dem Eluat oder direkt aus dem Spülwasser den jeweils enthaltenen Wertstoff eliminieren zu können. Dieser Prozeß hat sich besonders bei der selektiven Ionenaustauschmethode von Edelmetall-, Nickel- und Chrom(VI)-ionen bewährt, wobei bei letzteren besonders beständige Ionenaustauscherharze verwendet werden müssen (s. Abschn. 12.2.3.).

Die Wirtschaftlichkeit und Zuverlässigkeit von Ionenaustauscherkreislaufanlagen sind von vielen technischen und technologischen Bedingungen abhängig, z. B.

- von der Konzentration der Lösungen,
- der chemischen Beständigkeit der Harze gegenüber den Abwasserinhaltsstoffen,
- der Belastbarkeit der Austauscherharze.

Die Konzentration an Ionen in den zugeführten Abwässern sollte 2 mval/l nicht übersteigen.
Wesentlich für die Kapazität der Anlagen ist ihre Schaltungsweise, wobei zwischen Straßen-, Reihen- und Kombinationsschaltung unterschieden wird. Je nach Aufbau der Anlage wird im Gleichstrom- oder Gegenstromverfahren regeneriert. Mit Hilfe von Meß-, Steuer- und Regeleinrichtungen für den Beladungszustand, die Wasserzufuhr und den Regenerierungsrhythmus läßt sich bei Ionenaustauscherkreislaufanlagen ein vollautomatischer Betrieb erreichen.

12.3.2.4. Saure oder alkalische Abwässer

Saure oder alkalische Abwässer können sofort der zentralen Schlußreinigung zugeführt werden. Dort erfolgt das Neutralisieren und das Einstellen des pH-Werts auf 8 bis 8,5. Dieser pH-Bereich ist für das quantitative Ausfällen der Schwermetalle als unlösliche Metallhydroxide der günstigste.

12.3.2.5. Entsorgung wäßriger Reiniger und organischer Lösemittel

Reinigungslösungen enthalten als belastende Stoffe Öle, Fett, Emulsionen, mechanische Verschmutzungen sowie gelöste und eventuell komplex gebundene Metalle. Der Anteil an Phosphaten und anderen Komplexbildnern führt außerdem zu einer zusätzlichen Belastung des Abwassers. Fette, Öle und andere Schmutzverunreinigungen müssen vor der Neutralisation der wäßrigen Reinigungslösungen durch Membranfilter und Ölabscheider entfernt werden. Organische Lösemittel lassen sich durch Destillation in speziellen Anlagen zurückgewinnen.

12.3.3. Schlußreinigung der Abwässer

Die Schlußreinigung als Zusammenfassung aller sauren, alkalischen, vorentgifteten zyanidischen und vorentgifteten chromhaltigen Abwässer umfaßt

- Neutralisation (pH-Wert 8 bis 8,5),
- Fällen aller gelösten Schwermetalle als Hydroxide,
- Zerstören der beim Vorentgiften gebildeten Zyanate.

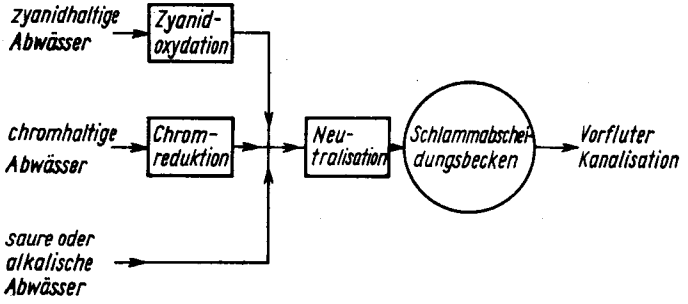


Bild 12.1. Prinzipieller Aufbau einer chemischen Abwasserbehandlungsanlage

Die bei der Schlußreinigung entstehenden Schlämme müssen entsprechend TGL 11072/01-02 getrocknet, deponiert oder weiter verarbeitet werden, wobei der Rückgewinnung an Metall im Sinne der Materialökonomie große Bedeutung zukommt.
Für die bei der Schlußreinigung entstehenden Schlämme sind die Festlegungen der 6. DVO zum Landeskulturgesetz - Schadlose Beseitigung nicht nutzbarer Abprodukte - zu beachten. Danach sind für die schadlose Beseitigung aller anfallenden toxischen Abprodukte und anderer Schadstoffe, die zur Zeit keiner Nutzung als Sekundärrohstoffe zugeführt werden können, die Betriebe als Verursacher verantwortlich.

Für die Wertstoffrückgewinnung wurden von der weiterverarbeitenden Industrie Rahmenforderungen für Qualitätsparameter der Abprodukte aufgestellt. Danach ist es den Galvanisierbetrieben möglich, die Verwertbarkeit ihrer Konzentrate und Schlämme zu beurteilen und davon ausgehend durch getrennte Lagerung bzw. Neutralisation ihre Weiterverwendung zu sichern, Anodenreste sind nach Metallart getrennt zu lagern und den Betrieben der NE-Metallurgie zuzuführen.

12.3.4. Chemische Behandlung von Konzentraten

Konzentrierte Lösungen bzw. verbrauchte Elektrolyte dürfen nicht in Durchlaufentgiftungsanlagen eingeleitet werden, auch dann nicht, wenn sie vollautomatisch arbeiten.
Konzentrate werden grundsätzlich diskontinuierlich entgiftet. Das geschieht am wirtschaftlichsten in zentralen Entgiftungsanlagen.

Anhang

Anhang 1

Rechtsvorschriften für den Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutz

- Verfassung der DDR vom 6.4.1968 in der Fassung des Gesetzes zur Ergänzung und Änderung der Verfassung der DDR - vom 7.10.1974 GBL. I 1974 Nr. 74 S. 425 (Artikel 35)
- Arbeitsgesetzbuch der DDR - vom 16.6.1977
  GBl. I 1977 Nr. 18 S. 185
- Arbeitsschutzverordnung - ASVO - vom 1.12.1977
  GBl. I 1977 Nr. 36 S. 405
- Erste Durchführungsbestimmung zur ASVO - Überwachungspflichtige Anlagen - vom 25.10.1974
  GBl. I 1974 Nr. 59 S. 556
- Zweite Durchführungsbestimmung zur ASVO - Sicherheitsinspektoren und Sicherheitsinspektionen - vom 6.9.1978
  GBl. I 1978 Nr. 34 S. 373
- Dritte Durchführungsbestimmung zur ASVO - Schützgüte - vom 24.1.1980
  GBl. I 1980 Nr. 6 S. 45
- Gesetz über den Brandschutz in der DDR - Brandschutzgesetz - vom 19.12.1974
  GBl. I 1974 Nr. 62 S. 575
- Gesetz über die örtlichen Volksvertretungen und ihre Organe in der DDR vom 12.7.1973
  GBl. I 1973 Nr. 32 S. 313 (§§ 33, 47, 67)
- Dritte Durchführungsbestimmung zur Verordnung über das Betriebsgesundheitswesen und die Arbeitshygieneinspektion - Arbeitshygienische Zentren und Arbeitshygienische Beratungsstellen - vom 7.1.1980
  GBl. I 1980 Nr. 5 S. 41
- Gesetz über die planmäßige Gestaltung der sozialistischen Landeskultur in der DDR - Landeskulturgesetz - vom 14.5.1970
  GBl. I 1970 Nr. 12 S. 67

- Fünfte Durchführungsverordnung zum Landeskulturgesetz - Reinhaltung der Luft - vom 17.1.1973
  GBl. I 1973 Nr. 18 S. 157

- Sechste Durchführungsverordnung zum Landeskulturgesetz - Schadlose Beseitigung nicht nutzbarer Abprodukte - vom 1.9.1983
  GBl. I 1983 Nr. 27 S. 257

- Anordnung über die Inkraftsetzung der Liste der Schadstoffe vom 20.2.1981
  GBl. Sonderdruck Nr. 1059

- Erste Durchführungsbestimmung zur Fünften Durchführungsbestimmung zum Landeskulturgesetz - Reinhaltung der Luft - Begrenzung und Überwachung der Immissionen und Emissionen (Luftverunreinigungen) vom 28.6.1979
  GBl. I 1979 Nr. 32 S. 283

- Dritte Durchführungsbestimmung zur Fünften Durchführungsverordnung zum Landeskulturgesetz - Reinhaltung der Luft - Tabellen der MIK- und TIB-Werte vom 15.3.1982
  GBl. I 1982 Nr. 21 S. 407

- Vierte Durchführungsbestimmung zur Fünften Durchführungsverordnung - Reinhaltung der Luft - vom 18.1.1983
  GBl. I 1983 Nr. 4 S. 38

- Dritte Durchführungsbestimmung zur Sechsten Durchführungsverordnung zum Landeskulturgesetz - Gutachtertätigkeit zur Nutzbarmachung oder schadlosen Beseitigung von toxischen Abprodukten oder anderen Schadstoffen - vom 16.6.1980
  GBl. I 1980 Nr. 23 S. 227

- Gesetz über den Verkehr mit Giften - Giftgesetz - vom 7.4.1977
  GBl. I 1977 Nr. 10 S. 103

- Erste Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz - vom 31.5.1977
  GBl. I 1977 Nr. 21 S. 275

- Zweite Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz - Verzeichnis eingestufter Gifte - vom 16.8.1984
  GBl. Sonderdruck Nr. 1192

- Dritte Durchführungsbestimmung zum Giftgesetz - Transport von Giften - vom 31.5.1977
  GBl. I 1977 Nr. 21 S. 282

- Anordnung über die Mitnahme gefährlicher Gifte in öffentlichen Beförderungsmitteln
  GBl. I 1979 Nr. 11 S. 86

- Anordnung über den Transport gefährlicher Güter vom 8.7.1980
  GBl. I 1980 Nr. 22 S. 217

- Wassergesetz vom 2.7.1982
  GBl. I 1982 Nr. 26 S. 467

- Erste Durchführungsverordnung zum Wassergesetz vom 2.7.1982
  GBl. I 1982 Nr. 26 S. 477

- Zweite Durchführungsverordnung zum Wassergesetz - Abwassergeld und Wassernutzungsentgeld - vom 2.7.1982
  GBl. I 1982 Nr. 26 S. 485

- Wasserstoff-Katalog
  Herausgegeben vom Institut für Wasserwirtschaft,
  1190 Berlin, Schnellerstraße 140

Arbeitsschutzanordnungen (ASAO) Arbeits- und Brandschutzanordnung (ABAO)

ASAO 5	Arbeitsschutz für Frauen und Jugendliche vom 9.8.1973 GBl. I 1973 Nr. 44 S. 465
ASAO 20/1	Erste Hilfe bei Unfällen und Erkrankungen von Werktätigen im Betrieb - vom 4.8.1969 GBl. SDR. Nr. 636
ASAO 72/1	Atemschutzgeräte - vom 23.3.1967 GBl. II 1967 Nr. 33 S. 201 Anordnung Nr. 1 zur Änderung vom 13.11.1974 GBl. I 1974 Nr. 63 S. 587
ASAO 303	Verwendung gesundheitsschädigender flüchtiger, nichtbrennbarer Lösungsmittel zu Reinigungszwecken - vom 21.11.1952 GBl. 1952 Nr. 166 S. 1244

Staatliche Standards im Klassifizierungssystem des GAB

TGL 11072/01	Nutzung und Schutz der Gewässer; Rationelle Wasserverwendung in Betrieben der chemischen und elektrochemischen Oberflächenbehandlung von Metallen und Plasten; Grundsätze

TGL 11072/02	-; -; Wasserkreislaufführung und Abwasserbehandlung
TGL 11079/01	Fettabscheider; Anwendung; Bemessung, Konstruktion, Bedienung und Instandsetzung
TGL 11399/01	Leichtflüssigkeitsabscheider; Einbau, Bemessung, Konstruktion und Betrieb
TGL 30042	Gesundheits- und Arbeitsschutz, Brandschutz; Verhütung von Bränden und Explosionen; Allgemeine Festlegung für Arbeitsstätten
TGL 30101	-; Arbeitsmittel; Allgemeine sicherheitstechnische Forderungen
TGL 30102	-; Arbeitsverfahren; Allgemeine sicherheitstechnische Forderungen
TGL 30104	-; Arbeitsschutz- und brandschutzgerechtes Verhalten; Allgemeine Festlegungen
TGL 30240	-; Galvanotechnik; Allgemeine Festlegungen
TGL 30266/07	-; Werkzeugmaschinen zum Spanen und Abtragen; Sicherheitstechnische Forderungen für Schleif- und Poliermaschinen
TGL 30347/01-03	-; Zentrifugen
TGL 30350/01-15	-; Hebezeuge
TGL 30351/01	-; Lastaufnahmemittel; Sicherheitstechnische Forderungen
TGL 30351/02	-; -; Arbeitsschutzgerechtes Verhalten
TGL 30451/01	-; Gasanlagen; Allgemeine Forderungen
TGL 30460	-; Abwasseranlagen; Allgemeine Forderungen
TGL 30535/01	-; Innerbetrieblicher Transport sowie Umschlag und Lagerung (TUL); Begriffe, sicherheitstechnische Forderungen
TGL 30535/02	-; -; Arbeitsschutz- und brandschutzgerechtes Verhalten
TGL 30582/01-03	-; Chemische Arbeiten in Laboratorien
TGL 30817	-; Sicherheitsfarben und Sicherheitszeichen; Allgemeine Festlegungen

TGL 32610/01	-; Maximal zulässige Konzentrationen gesundheitsgefährdender Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz; Begriffe, Allgemeine Forderungen
TGL 32610/02	-; -; Grenzwerte
TGL 32624	Arbeitshygiene; Lärm am Arbeitsplatz; Grenzwerte
TGL 32625	-; -; Messung und Bewertung
TGL 35163	Schwefelsäure und Schwefel, Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutzforderungen
TGL 37178	Fluorwasserstoff, Fluorwasserstoffsäure und Hydrogenfluoride; Eigenschaften und Schutzmaßnahmen
TGL 37440	Chemikalien; Umgang mit Salpetersäure
TGL 200-0607	Arbeiten an elektrotechnischen Anlagen und Betriebsmittel; Allgemeine Voraussetzungen

Rahmenforderungen für verwertbare metallhaltige Abprodukte
Mitteilung aus dem Forschungsinstitut für NE-Metalle
9200 Freiberg, Lessingstraße 41 vom 02.09.1985

Verzeichnis wesentlicher Standards für die Galvanotechnik

Grundlagen

TGL 9198	Umgebungseinflüsse auf technische Erzeugnisse; Klimaeinflußgrößen; Begriffe

Umgebungseinflüsse

TGL 9199/03	Umgebungseinflüsse; Klassifizierung; Korrosionsbeanspruchungsklassen für Erzeugnisse der Elektrotechnik, Elektronik und des wissenschaftlichen Gerätebaues
TGL 9200/01	-; Klassifizierung von Erzeugnissen; Ausführungsklassen
TGL 9200/02	-; -; Prüfklassen
TGL 9200/03	-; -; Einsatzklassen

Korrosionsschutz

TGL 18700/01	Korrosionsschutz; Begriffe; Allgemeine Begriffe und Einteilung
TGL 18700/02	-; -; Vorbehandlung von Metallen für das Herstellen von Schutzschichten
TGL 18700/03	-; -; Metallische und nichtmetallische anorganische Schutzschichten auf Metallen
TGL 18700/05	-; -; Temporärer Korrosionsschutz
TGL 18700/06	-; -; Elektrochemischer Korrosionsschutz
TGL 18700/07	-; -; Schichtdicken
TGL 18701	Korrosion der Metalle; Begriffe
TGL 18702	Korrosionsschutz; Kennzeichnung von Schutzschichten; Kurzzeichen
TGL 18703/01	-; Korrosionsschutzgerechte Gestaltung; Allgemeine Forderungen
TGL 18703/02	-; -; Kontaktkorrosion bei Paarungen metallischer Werkstoffe
TGL 18703/03	-; -; Forderungen an die beschichtungsgerechte Gestaltung
TGL 18704	Korrosion und Korrosionsschutz; Aggressivität der Atmosphäre; Klassifizierung

TGL 18709	Korrosionsschutz; Elektrochemisch hergestellte Metallschutzschichten; Technische Forderungen; Prüfung
TGL 18730/02	Korrosionsschutz; Oberflächenvorbehandlung; Ausgangszustände; Säuberungsgrade, Beurteilung
TGL 18730/03	-; -; Stufung und Bestimmung der Rauheit
TGL 18735	-; Anodisch hergestellte Oxidschutzschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen; Technische Forderungen; Prüfung
TGL 18740	-; Temporärer Korrosionsschutz; Technische Forderungen
TGL 27364/01	Elektrotechnik, Elektronik; Elektrochemisch hergestellte Metallschutzschichten; Teile aus Stahl mit Zn-, Cd-, Ni- oder Cu/Ni-Schutzschicht
TGL 27364/02	-; -; Teile aus Stahl mit Ni/Cr- oder Cu/Ni/Cr-Schutzschicht
TGL 27364/03	-; -; Schrauben, Muttern und ähnliche Gewindeteile aus Stahl
TGL 27364/04	-; -; Teile aus Kupfer oder Kupferlegierung
TGL 27365	-; Anodisch hergestellte Oxidschicht; Teile aus Aluminium oder Aluminiumlegierung
TGL 36479	Korrosionsschutz; Phosphatieren; Technische Forderungen
TGL 31050	Konstruktionsdokumentation; Technische Zeichnungen; Oberflächenrauheit; Angabe in Zeichnungen
TGL 31052	Einheitliches System der Konstruktionsdokumentation des RGW; Oberflächenbeschichtung; Angaben in Zeichnungen
TGL 0-1548	Metallische Oberflächenschutzschichten auf runden Stahldrähten

Verfahrenstechnik

TGL 8527	Abwässer aus Beizereien; Behandlung
TGL 11072/01	Nutzung und Schutz der Gewässer; Rationelle Wasserverwendung in Betrieben der chemischen und elektrochemischen Oberflächenbehandlung von Metallen und Plasten; Grundsätze
TGL 11072/02	-; -; Wasserkreislaufführung und Abwasserendbehandlung
TGL 11072	Abwässer aus Galvanik- und Härtereibetrieben; Behandlung
TGL 13369	Beizen von Eisenwerkstoffen; Beizlösungen, phosphorsauer; Regenerieren durch Kationenaustauscher
TGL 18732	Chemisches Vernickeln
TGL 25698/01	Reinigung von Werkstoffoberflächen; Begriffe

TGL 25698/02	-; Entfernung der allgemeinen Verschmutzungen
TGL 36914	Galvanotechnik; Technologien chemisch und elektrochemisch herzustellender anorganischer Metall- und Nichtmetallschichten; Rahmenmethodik

Prüfverfahren

TGL 18751	Korrosion und Korrosionsschutz; Korrosionsprüfung; Allgemeine Festlegungen
TGL 18752	-; -; Auswertung von Korrosionsversuchen
TGL 18753	-; Prüfmedien für Laborkorrosionsprüfungen
TGL 18754/01	Korrosionsschutz; Prüfung der Korrosionsbeständigkeit; Dauertauschversuch, Siedeversuch, Druckgefäßversuch
TGL 18754/02	Korrosion und Korrosionsschutz; Prüfung der Korrosionsbeständigkeit; Wechseltauchversuch
TGL 18754/03	-; -; Beanspruchung in neutralem Salznebel
TGL 18754/04	-; -; Schwitzwasserversuch
TGL 18754/06	-; -; Beanspruchung in saurem Salznebel
TGL 18754/07	-; -; Beanspruchung im Salznebel mit Zusatz von Essigsäure und Kupferchlorid (CASS-Test)
TGL 18755	-; Korrosionsprüfung; Bewitterungsversuche
TGL 18780/01	Korrosionsschutz; Bestimmung der Dicke von Schichten; Galvanische Schichten; Strahlverfahren
TGL 18780/02	-; -; Tüpfelverfahren
TGL 18780/03	-; -; Chemisches Ablöseverfahren
TGL 18780/04	-; -; Mikroskopisches Verfahren
TGL 18780/06	-; -; Magnetische und magnet-induktive Verfahren
TGL 18782	-; Bestimmung der Haftfestigkeit elektrochemisch hergestellter Metallschutzschichten und Feuermetallschutzschichten
TGL 18784	-; Visuelle Beurteilung der Oberflächenqualität von metallischen und nichtmetallischen anorganischen Schutzschichten
TGL 18784	-; Metallische und nichtmetallische anorganische Schutzschichten; Sichtprüfung
TGL 28930	Galvanotechnik; Saure Kupferelektrolyte; Prüfung

TGL 39386	-; Schwefelsaure Chromelektrolyte; Prüfung
TGL 200-3087	-; Zyanidische Kadmiumelektrolyte; Prüfung
TGL 200-3088	-; Zyanidische Kupferelektrolyte; Prüfung
TGL 200-3089	-; Nickelelektrolyte; Prüfung
TGL 200-3090	-; Zinnelektrolyte; Prüfung
TGL 200-3091	-; Zyanidische Zinkelektrolyte; Prüfung
TGL 200-3161	-; Zyanidische Messingelektrolyte; Prüfung
TGL RGW 990	-; Metallische Schutzschichten; Kontrolle der Schutzschichten nach dem Corrodkote-Verfahren

Galvanotechnik

TGL 10256	Galvanotechnik; Kupferanoden für galvanische Elektrolyte
TGL 10257	-; Nickelanoden für galvanische Elektrolyte
TGL 10258	-; Messinganoden für galvanische Elektrolyte
TGL 10259	-; Zinkanoden für galvanische Elektrolyte
TGL 10260	-; Kadmiumanoden für galvanische Elektrolyte
TGL 10261	-; Zinnanoden für galvanische Elektrolyte
TGL 10263	-; Bleianoden für galvanische Elektrolyte
TGL 10264	-; Aluminiumkatoden für galvanische Elektrolyte
TGL 10265	-; Stahlelektroden für galvanische Elektrolyte
TGL 12948	-; Behälter für galvanische Apparate; Abmessungen
TGL 30240	Gesundheits- und Arbeitsschutz sowie Brandschutz; Galvanotechnik; Allgemeine Festlegungen
TGL 32814	Galvanotechnik; Begriffe
TGL 33234/01	-; Galvanotechnische Anlagen; Technische Forderungen
TGL 33234/02	-; -; Prüfung
TGL 33234/03	-; -; Verpackung, Transport und Lagerung
TGL 33883	-; Galvanikgleichrichter; Bezeichnung, technische Bedingungen
TGL 33884	-; Drahtbehandlungsautomaten
TGL 33886	-; Galvanisierglockenapparate
TGL 33887	-; Galvanisiertrommelapparate
TGL 29-804	Feste Schleifkörper; Schleifmittel; Bezeichnung, Anwendung, Korngröße

Physikalische Konstanten der Metalle

Metall	Schmelzpunkt	Vickershärte HV	Wärmeleitfähigkeit	Dichte	Spezifischer elektrischer Widerstand	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	Spezifische Wärme (0 bis 100 °C)	Wärmeausdehnungskoeffizient, linear
	°C	N/mm²	W/m·K	g/cm³	Ω·mm²/m	m/Ω·mm²	J/g·K	10⁶ m/m·K
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aluminium	660	150... 250	222	2,70	0,028	36,0	0,900	23,1
Antimon	630	350... 400	19	6,67	0,386	2,6	0,210	10,8
Blei	327	40... 70	35	11,34	0,207	4,8	0,130	28,0
Beryllium	1285	600... 1400	160	1,84	0,066	15,2	1,750	12,0
Chrom	1810	700 elektrolyt. 7000...10000	272	7,00	0,149	6,7	0,431	6,6
Eisen	1535	600... 5000	73	7,86	0,097	10,3	0,452	12,5
Gold	1063	180... 300	310	19,30	0,023	45,7	0,130	14,2
Indium	156	10... 20	24	7,31	0,084	12,0	0,234	41,7
Iridium	2454	-	59	22,65	0,53	18,9	0,130	6,6
Kobalt	1492	1000... 1500	72	8,83	0,062	16,1	0,390	12,3
Kadmium	321	150... 250	93	8,64	0,076	13,2	0,230	31,0
Kupfer	1083	250... 400	392	8,93	0,017	60,0	0,385	16,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Molybdän	2622	1000	147	10,2	0,052	19,2	0,247	5,3
Mangan	1247	-	50	7,30	1,850	0,54	5,07	22,0
Magnesium	650	350	172	1,74	0,045	22,2	10,17	26,0
Nickel	1452	800... 1200	90	8,90	0,068	14,7	4,48	12,5
Platin	1774	400... 550	71	21,45	0,098	10,2	0,134	8,9
Rhenium	3170	-	-	20,9	0,198	5,0	0,138	4,0
Rhodium	1966	1460	88	12,44	0,043	22,2	0,247	9,0
Silber	960	250	419	10,50	0,016	62,5	0,234	19,2
Titan	1690	900... 1600	19	4,50	0,48	2,1	5,23	8,5
Tantal	3000	.	54	16,6	0,123	8,1	0,138	6,5
Vanadium	1720	2600	-	5,9	0,190	5,3	5,07	7,8
Wolfram	3380	~3500	159	19,3	0,050	20,0	0,134	4,5
Wismut	271	90	8,5	9,87	1,01	0,99	0,125	12,0
Zink	419	300	126	7,14	0,055	18,2	0,385	36,0
Zinn	232	200	67	7,28	0,093	10,7	0,226	23,0

Elektrochemische Konstanten der Metalle

Metall	Atom-masse	Wertig-keit	Grammäqui-valent	Abgeschiedene Menge			µm/min bei 1 A/dm²	µm/h bei 1 A/dm²	g/m² min bei 1 A/dm²
				g/Ah	Ah/g	Ah/µm			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Antimon	121,75	3	40,58	1,514	0,661	0,044	0,377	22,7	2,52
Antimon		5	24,35	0,9085	1,101	0,074	0,227	13,6	1,85
Aluminium	26,98	3	9,00	0,3354	2,985	0,080	0,206	12,4	0,55
Blei	207,19	2	103,58	3,8651	0,259	0,029	0,568	34,1	6,45
Blei		4	51,79	1,9325	0,517	0,059	0,284	17,1	3,23
Beryllium	9,01	2	4,50	0,1683	5,999	0,111	0,150	9,0	0,28
Chrom	51,99	6	8,66	0,3234	3,092	0,215	0,078	4,7	0,54
Eisen	55,85	2	27,92	1,0416	0,960	0,076	0,221	13,3	1,73
Eisen		3	18,62	0,6944	1,440	0,113	0,147	8,8	1,16
Gold	196,97	1	197,20	7,3567	0,136	0,026	0,635	38,1	12,3
Gold		3	65,72	2,4522	0,408	0,079	0,212	12,7	4,1
Indium	114,82	3	38,25	1,4271	0,701	0,051	0,325	19,5	2,37
Iridium	192,22	3	64,36	2,4012	0,417	0,094	0,178	10,7	4,74
Iridium		4	48,27	1,8010	0,556	0,125	0,133	8,0	3,52
Kobalt	58,93	2	29,47	1,0993	0,910	0,800	0,208	12,5	1,84

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kadmium	112,41	2	56,20	2,0968	0,477	0,041	0,405	23,3	3,5
Kupfer	63,55	1	63,57	2,3715	0,422	0,038	0,443	26,6	3,96
Kupfer		2	31,79	1,1858	0,843	0,075	0,221	13,3	1,98
Magnesium	24,30	2	12,15	0,4536	2,202	0,038	0,435	26,1	0,76
Molybdän	95,94	1	96,95	3,5795	0,278	0,028	0,585	35,1	5,97
Nickel	58,70	2	29,35	1,0947	0,913	0,081	0,205	12,3	1,82
Platin	195,09	2	97,62	3,6416	0,275	0,059	0,283	17,0	5,07
Platin		4	48,81	1,8208	0,549	0,118	0,142	8,5	2,54
Rhenium	186,21	7	26,61	0,9929	1,007	0,211	0,079	4,8	1,65
Rhodium	102,90	2	51,48	1,9196	0,521	0,062	0,257	15,5	3,20
Rhodium		3	34,30	1,2797	0,781	0,097	0,171	10,3	2,13
Rhodium		4	25,72	0,9598	1,042	0,130	0,126	7,7	1,60
Silber	107,87	1	107,88	4,0245	0,249	0,026	0,639	38,4	6,71
Tantal	180,95	3	60,29	2,2493	0,444	0,074	0,227	13,6	3,77
Titan	47,90	3	16,00	0,5957	1,677	0,075	0,221	13,3	0,99
Vanadium	50,94	3	16,98	0,6336	1,578	0,093	0,178	10,7	1,04
Wolfram	183,85	2	92,00	3,4306	0,294	0,056	0,295	17,7	5,69
Wismut	208,98	3	69,66	2,5990	0,385	0,038	0,438	26,3	4,32
Zink	65,38	2	32,70	1,2195	0,820	0,059	0,285	17,0	2,03
Zinn	118,69	2	59,35	2,2141	0,452	0,033	0,507	30,4	3,69
Zinn		4	29,67	1,1071	0,903	0,066	0,254	15,2	1,85

Physikalische Größen

Physikalische Größe	Symbol	SI-Einheit	Beziehung zu den Basiseinheiten	SI-fremde und veraltete (x) Einheiten mit Beziehung zu den SI-Einheiten
1	2	3	4	5
Länge	l	m		
Fläche	A	m^2	$1\ m^2 = (1\ m)^2$	
Volumen	V	m^3	$1\ m^3 = (1\ m)^3$	$1\ l = 1 \cdot 10^{-3}\ m^3$
Zeit	t	s		1 min = 60 s
				1 h = 3600 s
				1 d = 86 400 s
Frequenz (Drehzahl)	f	Hz	$1\ Hz = 1\ s^{-1}$	$1\ U/min = 1/60\ s^{-1}$
Masse	m	kg		$1\ t = 1 \cdot 10^3$ kg
Dichte	ϱ	kg/m^3	$1\ kg/m^3 = 1\ m^{-3} \cdot kg$	$1\ kg/dm^3 = 1 \cdot 10^{-3}\ kg/m^3$
Kraft	F	N	$1\ N = 1\ m \cdot kg \cdot s^{-2}$	$1\ p = 0{,}980665 \cdot 10^{-2} N$ (x)
				$1\ dyn = 1 \cdot 10^{-5}\ N$ (x)
Druck	p	Pa	$1\ Pa = 1\ N/m^2$	$1\ bar = 1 \cdot 10^5$ Pa
			$= 1\ m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$	$1\ kp/m^2 = 0{,}980665 \cdot 10^1$ Pa (x)
				$1\ kp/cm^2 = 0{,}980665 \cdot 10^5$ Pa (x)
				$1\ atm = 1{,}01325 \cdot 10^5$ Pa (x)
				$1\ Torr = 1{,}333224 \cdot 10^2$ Pa (x)

1	2	3	4	5
Spannung (mechan.)	σ	Pa		1 kp/mm^2 = 0,980665 · 10^7 Pa (x)
Oberflächenspannung	σ	N/m	1 N/m = 1 kg · s^{-2}	
Dynamische Viskosität	η	Pa · s	1 Pa · s = 1 m^{-1} · kg·s^{-1}	1 P = 1 · 10^{-1} Pa · s (x)
				1 cP = 1 · 10^{-3} Pa · s (x)
Kinematische Viskosität	ν	m^2/s	1 m^2/s = 1 m^2 · s^{-1}	1 St = 1 · 10^{-4} m^2/s (x)
				1 cSt= 1 · 10^{-6} m^2/s (x)
Arbeit	W	J	1 J = 1 N · m	1 erg = 1 · 10^{-7} J (x)
			= 1 m^2 · kg · s^{-2}	
Leistung	P	W	1 W = 1 J/s	1 PS = 735, 49875 W (x)
			= 1 m^2 · kg · s^{-3}	
Elektrische Stromstärke	I	A		
Elektrische Stromdichte	i	A/m^2	1 A/m^2 = 1 m^{-2} · A	1 A/dm^2 = 1 · 10^{-2} A/m^2
Elektrizitätsmenge (Elektr. Ladung)	Q	C	1 C = 1 s · A	1 A s = 1 C
				1 A h = 3600 C
Elektrische Leistung	P	W	1 W = 1 m^2 · kg · s^{-3}	
Elektrische Spannung	U	V	1 V = 1 W/A	
			= 1 m^2 · kg · s^{-3} · A^{-1}	
Elektrisches Potential	ε	V		
Elektrischer Widerstand	R	Ω	1Ω = 1 V/A	
			= 1 m^2 · kg · s^{-3} · A^{-2}	

1	2	3	4	5	
Spezifischer elektrischer Widerstand	ϱ	Ωm	$1\Omega \cdot m = 1\ m^3 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$		
Elektrischer Leitwert	G	S	$1\ S = 1/\Omega = 1\ m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$		
Elektrische Leitfähigkeit	$\varkappa$	S/m	$1\ S/m = 1\ m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$		
Temperatur (thermodanamische)	T	K		$1\ ^oK = 1\ K$	
Celsius-Temperatur	ϑ			$^oC; \vartheta = T - 273{,}15\ K$	
Temperaturdifferenz	ΔT	K		$1\ grd = 1\ K$	(x)
Wärmemenge	Q	J	$1\ J = 1\ m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$	$1\ cal = 4{,}1868\ J$	(x)
Stoffmenge	n	mol			
Molare Masse	M	kg/mol	$1\ kg/mol = 1\ kg \cdot mol^{-1}$	$1\ g/mol = 1 \cdot 10^{-3}\ kg/mol$	
Molares Volumen	V	m^3/mol	$1\ m^3/mol = 1\ m^3 \cdot mol^{-1}$	$1\ l/mol = 1 \cdot 10^{-3}\ m^3/mol$	
Molalität	c_m	mol/kg	$1\ mol/kg = 1\ kg^{-1} \cdot mol$		
Molarität	c	mol/m^3	$1\ mol/m^3 = 1\ m^{-3} \cdot mol$	$1\ mol/l = 1 \cdot 10^{-3}\ mol/m^3$	
Normalität	$c_{\ddot{A}}$	mol/m^3			

Maßeinheiten für Stoffkonzentrationen

Konzentration	SI-Einheit	Umrechnung in weitere Einheiten
1	2	3
Stoffmengenkonzentration		
- stoffmengenbezogen	mol/mol	1 mol/mol = 10^3 mol/kmol = 10^3 mmol/mol = 10^6 µmol/mol = 10^2 % = 10^3 °/oo = 10^6 ppm = 10^9 ppb
- massebezogen	mol/kg	1 mol/kg = 10^{-3} kmol/kg = 10^{-3} mol/g = 1 mmol/g = 1 molal
- volumenbezogen	mol/m^3	1 mol/m^3 = 10^{-6} mol/cm^3 = 10^{-3} kmol/m^3 = 10^{-3} mol/l = 1 mmol/l = 10^{-3} molar = 10^{-3} · z normal = 10^{-3}·z val/l = 1·z mval/l 1 °dH = 0,179 mmol/l CaO = 0,357 mval/l CaO
Massekonzentration		
- stoffmengenbezogen	kg/mol	1 kg/mol = 10^3 g/mol = 10^6 mg/mol
- massebezogen	kg/kg	1 kg/kg = 1 g/g = 10^3 g/kg = 10^3 mg/g = 10^5 mg/100 g = 10^2 = 10^3 °/oo = 10^6 ppm = 10^9 ppb
- volumenbezogen	kg/m^3	1 kg/m^3 = 10^{-3} t/m^3 = 10^{-3} kg/dm^3 = 10^{-3} kg/l = 10^{-3} g/cm^3 = 10^{-3} g/ml = 10^{-1} kg/100 l = 10^{-1} g/100 ml = 1 g/l

1	2	3				
Volumen-konzentration						
- stoffmengen-bezogen	m^3/mol	1 m^3/mol	= 10^3 $m^3/kmol$	= 10^3 l/mol		
- masse-bezogen	m^3/kg	1 m^3/kg	= 10^3 dm^3/kg	= 10^3 l/kg	= 10^3 cm^3/g	= 10^3 ml/g
- volumen-bezogen	m^3/m^3	1 m^3/m^3	= 1 l/l	= 10^3 dm^3/m^3	= 10^3 l/m^3	= $10^3 cm^3/l$
			= 10^3 ml/l			
			= 10^2 %	= 10^3 ‰	= 10^6 ppm	= 10^9 ppb

Konzentration und Dichte von Säuren

M-%	Schwefelsäure		Phosphorsäure		Salpetersäure		Salzsäure	
	Dichte g/cm³	$c_{H_2SO_4}$ g/l	Dichte g/cm³	$c_{H_3PO_4}$ g/l	Dichte g/cm³	c_{HNO_3} g/l	Dichte g/cm³	c_{HCl} g/l
1	1,005	10	1,004	10	1,004	10	1,003	10
2	1,012	20	1,009	20	1,009	20	1,008	20
4	1,025	41	1,020	41	1,020	41	1,018	41
6	1,038	62	1,031	62	1,031	62	1,028	62
8	1,052	84	1,042	83	1,043	83	1,038	83
10	1,066	106	1,053	105	1,054	105	1,047	105
12	1,080	130	1,065	128	1,066	128	1,057	127
14	1,095	153	1,077	151	1,078	151	1,068	150
16	1,109	177	1,089	174	1,090	174	1,078	172
18	1,124	202	1,101	198	1,103	198	1,088	196
20	1,139	228	1,113	223	1,115	223	1,098	220
25	1,178	295	1,147	287	1,147	287	1,124	282
30	1,219	366	1,181	354	1,181	354	1,149	345
35	1,260	441	1,216	426	1,214	425	1,174	411
40	1,303	521	1,254	502	1,246	499	1,198	479
45	1,348	606	1,293	582	1,278	575	-	-
50	1,395	698	1,335	668	1,310	655		
55	1,445	795	1,379	759	1,339	737		
60	1,498	899	1,426	856	1,367	820		
65	1,553	1010	1,475	959	1,391	904		
70	1,611	1127	1,526	1068	1,413	989		
75	1,669	1252	1,579	1184	1,434	1075		
80	1,727	1382	1,633	1306	1,452	1162		
85	1,779	1512	1,689	1436	1,469	1248		
90	1,814	1633	1,746	1571	1,483	1334		
95	1,834	1742	1,806	1716	1,493	1419		
96	1,836	1762	1,819	1746	1,495	1435		
98	1,837	1799	1,844	1807	1,501	1471		Dichte bei 20 °C

Konzentration und Dichte von Laugen

M-%	Kalilauge		Natronlauge		Ammoniak	
	Dichte g/cm^3	c_{KOH} g/l	Dichte g/cm^3	c_{NaOH} g/l	Dichte g/cm^3	c_{NH_3} g/l
1	1,008	10	1,010	10	0,994	10
2	1,017	20	1,021	20	0,990	20
4	1,033	41	1,043	42	0,981	39
6	1,049	63	1,065	75	0,973	58
8	1,065	85	1,087	87	0,965	77
10	1,082	108	1,109	111	0,958	96
12	1,100	132	1,131	136	0,950	114
14	1,118	156	1,153	161	0,943	132
16	1,137	181	1,175	188	0,936	150
18	1,156	208	1,197	216	0,930	167
20	1,176	235	1,219	244	0,923	185
22	1,196	274	1,241	273	0,916	202
24	1,218	292	1,263	303	0,910	218
26	1,240	322	1,285	334	0,904	235
28	1,263	353	1,306	366	0,898	251
30	1,287	385	1,328	398	0,892	268
35	1,346	471	1,380	483	-	-
40	1,411	565	1,430	572		
45	1,471	663	1,478	665		
50	1,538	768	1,525	763		
55	1,603	881	-	-		

Dichte bei 20 °C

Wichtige anorganische Verbindungen

Chemische Bezeichnung	Formel	Giftabteilung	Molare Masse g/mol	Metallgehalt %	Masse der Verbindung mit 1 g Metallgehalt g
1	2	3	4	5	6
Aluminiumoxid	Al_2O_3		101,94	52,9 Al	1,9
Aluminiumhydroxid	$Al(OH)_3$		77,99	34,6 Al	2,9
Aluminiumchlorid-6-Hydrat	$AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$		241,44	11,2 Al	9,0
Aluminiumsulfat-18-Hydrat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$		666,41	8,1 Al	12,4
Natriumtetrahydroxoaluminat	$Na[Al(OH)_4]$		118,00	22,9 Al	4,4
Ammoniumhydroxid	NH_4OH	2	35,05		
Ammoniumchlorid	NH_4Cl		53,50		
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$		132,14		
Ammoniumperoxidisulfat	$(NH_4)_2S_2O_8$		228,20		
Ammoniumkarbonat-1-Hydrat	$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$		114,10		
Ammoniumhydrogenkarbonat	NH_4HCO_3		79,06		
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3		80,05		

1	2	3	4	5	6
Antimon(III)-oxid	Sb_2O_3	2	291,50	83,5 Sb	1,2
Antimon(III)-chlorid	$SbCl_3$	2	228,13	53,4 Sb	1,9
Arsen(III)-oxid	As_2O_3	1	197,82	75,8 As	1,3
Arsen(III)-chlorid	$AsCl_3$	1	181,28	41,3 As	2,4
Bariumhydroxid-8-Hydrat	$Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$	2	315,50	43,6 Ba	2,3
Bariumchlorid-1-Hydrat	$BaCl_2 \cdot H_2O$	2	244,30	56,2 Ba	1,8
Bariumsulfat	$BaSO_4$		233,40	58,8 Ba	1,7
Bariumkarbonat	$BaCO_3$	2	197,40	69,6 Ba	1,4
Bariumzyanid-2-Hydrat	$Ba(CN)_2 \cdot 2\ H_2O$	1	225,42	60,9 Ba	1,6
Blei(II)-oxid	PbO	2	223,21	92,8 Pb	1,1
Blei(IV)-oxid	PbO_2	2	239,20	86,6 Pb	1,2
Blei(II)-chlorid	$PbCl_2$	2	278,10	74,5 Pb	1,3
Blei(II)-sulfat	$PbSO_4$	2	303,30	68,3 Pb	1,5
Blei(II)-nitrat	$Pb(NO_3)_2$	2	331,20	62,6 Pb	1,6
Blei(II)-sulfid	PbS	2	239,30	86,6 Pb	1,2
Blei(II)-chromat	$PbCrO_4$	2	323,18	64,1 Pb	1,6
				16,1 Cr	6,2
Blei(II)-karbonat	$PbCO_3$	2	267,20	77,5 Pb	1,3

1	2	3	4	5	6
Blei(II)-fluoroborat	$Pb(BF_4)_2$	2	380,79	54,4 Pb	1,8
Borsäure	H_3BO_3		61,82		
Chrom(III)-oxid	Cr_2O_3		152,02	68,4 Cr	1,5
Chrom(VI)-oxid	CrO_3	2	100,01	52,0 Cr	2,0
Chromsäure	H_2CrO_4	2	118,01	44,1 Cr	2,3
Dichromsäure	$H_2Cr_2O_7$	2	218,02	47,7 Cr	2,1
Chrom(III)-chlorid-10-Hydrat	$CrCl_3 \cdot 10\ H_2O$	2	338,54	15,4 Cr	6,5
Chrom(III)-hydroxid	$Cr(OH)_3$		103,04	50,5 Cr	2,0
Chrom(III)-sulfat-18-Hydrat	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$	2	716,50	14,5 Cr	6,9
Chrom(III)-hydroxochromat	$Cr(OH)CrO_4$	2	185,02	56,2 Cr	1,8
Kaliumchromat	K_2CrO_4	2	194,20	26,8 Cr	3,7
Kaliumdichromat	$K_2Cr_2O_7$	2	294,21	35,4 Cr	2,8
Natriumchromat-10-Hydrat	$Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$	2	342,16	15,2 Cr	6,6
Natriumdichromat-2-Hydrat	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O$	2	298,04	34,9 Cr	2,9
Eisen(II)-oxid	FeO		71,85	77,7 Fe	1,3
Eisen(III)-oxid	Fe_2O_3		159,70	70,0 Fe	1,4
Eisen(II)-hydroxid	$Fe(OH)_2$		72,86	76,5 Fe	1,3
Eisen(III)-hydroxid	$Fe(OH)_3$		106,88	52,3 Fe	1,9
Eisen(II)-chlorid-4-Hydrat	$FeCl_2 \cdot 4\ H_2O$		198,83	28,1 Fe	3,6

1	2	3	4	5	6
Eisen(III)-chlorid-6-Hydrat	$FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$		270,32	20,7 Fe	4,8
Eisen(II)-sulfat-7-Hydrat	$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$		278,02	20,1 Fe	4,9
Eisen(III)-sulfat	$Fe_2(SO_4)_3$		399,88	27,9 Fe	3,6
Eisen(II)-fluoroborat	$Fe(BF_4)_2$		229,47	24,2 Fe	4,1
Kaliumhexazyanoferrat(II)	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\ H_2O$		422,39	13,2 Fe	7,6
Kaliumhexazyanoferrat(III)	$K_3[Fe(CN)_6]$		329,25	16,9 Fe	5,9
Fluorwasserstoffsäure	HF	1	20,01		
Fluoroborsäure	HBF_4		75,82		
Gold(I)-chlorid	AuCl		232,66	84,8 Au	1,2
Gold(III)-chlorid	$AuCl_3$		339,60	58,1 Au	1,7
Gold(I)-zyanid	AuCN	1	223,22	88,3 Au	1,1
Kaliumdizyanoaurat(I)	$K[Au(CN)_2]$	1	288,33	68,4 Au	1,5
Natriumdizyanoaurat(I)	$Na[Au(CN)_2]$	1	272,23	77,4 Au	1,4
Kadmiumoxid	CdO	1	128,41	87,5 Cd	1,1
Kadmiumhydroxid	$Cd(OH)_2$	1	146,43	78,8 Cd	1,3
Kadmiumchlorid-$2\frac{1}{2}$-Hydrat	$CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}\ H_2O$	1	228,36	49,2 Cd	2,0
Kadmiumsulfat-8/3-Hydrat	$CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$	1	256,51	43,8 Cd	2,3
Kadmiumsulfid	CdS	1	144,47	77,8 Cd	1,3
Kadmiumkarbonat	$CdCO_3$	1	172,42	65,2 Cd	1,5

1	2	3	4	5	6
Kadmiumzyanid	$Cd(CN)_2$	1	164,45	68,4 Cd	1,5
Kaliumtetrazyanocadmat	$K_2[Cd(CN)_4]$	1	294,67	49,0 Cd	2,6
Natriumtetrazyanocadmat	$Na_2[Cd(CN)_4]$	1	262,50	42,8 Cd	2,3
Kaliumhydroxid	KOH	2	56,11		
Kaliumchlorid	KCl		74,56		
Kaliumsulfat	K_2SO_4		174,27		
Kaliumhydrogensulfit	$KHSO_3$		120,17		
Kaliumnitrat	KNO_3		101,11		
Kaliumnitrit	KNO_2	2	85,11		
Kaliumkarbonat	K_2CO_3		138,21		
Kaliumhydrogenkarbonat	$KHCO_3$		100,12		
Kaliumorthophosphat	K_3PO_4		212,28		
Kaliumdiphosphat	$K_4P_2O_7$		330,34		
Kaliumpermanganat	$KMnO_4$		158,04		
Kaliumzyanid	KCN	1	65,12		
Kaliumthiozyanat	KSCN		97,19		
Kalziumoxid	CaO		56,08		
Kalziumhydroxid	$Ca(OH)_2$		74,10		
Kalziumchlorid	$CaCl_2$		110,99		

1	2	3	4	5	6
Kalziumchlorid-6-Hydrat	$CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$		219,09		
Kalziumsulfat	$CaSO_4$		136,15		
Kalziumsulfat-2-Hydrat	$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$		172,18		
Kalziumorthophosphat	$Ca_3(PO_4)_2$		310,19		
Kalziumkarbonat	$CaCO_3$		100,09		
Kalziumhydrogenkarbonat	$Ca(HCO_3)_2$		162,10		
Kalziumzyanid	$Ca(CN)_2$	1	78,10		
Kieselfluorwasserstoffsäure	H_2SiF_6	2	144,03		
Kobalt(II)-chlorid-6-Hydrat	$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$		237,95	24,8 Co	4,0
Kobalt(II)-sulfat-7-Hydrat	$CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$		281,11	20,9 Co	4,8
Kupfer(I)-oxid	Cu_2O		143,14	88,8 Cu	1,1
Kupfer(II)-oxid	CuO		79,57	79,9 Cu	1,3
Kupfer(I)-hydroxid	$CuOH$		80,57	79,4 Cu	1,3
Kupfer(II)-hydroxid	$Cu(OH)_2$		97,59	65,1 Cu	1,5
Kupfer(II)-chlorid-2-Hydrat	$CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$	2	170,52	37,3 Cu	2,7
Kupfer(II)-sulfat-5-Hydrat	$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	2	249,72	25,5 Cu	3,9
Kupfer(II)-nitrat-3-Hydrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	2	241,63	26,3 Cu	3,8
Kupfer(II)-phosphat-3-Hydrat	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3\ H_2O$	2	434,72	43,9 Cu	2,3
Kupfer(II)-diphosphat	$Cu_2P_2O_7$	2	301,02	42,2 Cu	2,4

1	2	3	4	5	6
Kupfer(II)-fluoroborat	$Cu(BF_4)_2$	2	237,16	26,9 Cu	3,8
Kupfer(I)-sulfid	Cu_2S		159,15	80,0 Cu	1,2
Kupfer(II)sulfid	CuS		95,61	66,8 Cu	1,3
Kupfer(I)-zyanid	CuCN	1	89,56	70,5 Cu	1,4
Natriumtrizyanocuprat(I)	$Na_2[Cu(CN)_3]$	1	187,62	33,9 Cu	2,9
Magnesiumoxid	MgO		40,32		
Magnesiumhydroxid	$Mg(OH)_2$		58,34		
Magnesiumchlorid-6-Hydrat	$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$		203,33		
Magnesiumsulfat-7-Hydrat	$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$		246,50		
Magnesiumkarbonat	$MgCO_3$		84,33		
Natriumhydroxid	NaOH	2	40,00		
Natriumchlorid	NaCl		58,45		
Natriumhypochlorit	NaClO		74,45		
Natriumsulfat	Na_2SO_4		142,05		
Natriumsulfat-10-Hydrat	$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$		322,21		
Natriumhydrogensulfat	$NaHSO_4$		120,07		
Natriumsulfit-7-Hydrat	$Na_2SO_3 \cdot 7 H_2O$		252,16		
Natriumhydrogensulfit	$NaHSO_3$		104,07		
Natriumthiosulfat-5-Hydrat	$Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$		248,19		

1	2	3	4	5	6
Natriumsulfid	Na_2S	2	78,05		
Natriumorthophosphat-12-Hydrat	$Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$		380,14		
Natriumnitrat	$NaNO_3$		85,00		
Natriumnitrit	$NaNO_2$	2	69,00		
Natriumkarbonat	Na_2CO_3		105.99		
Natriumkarbonat-10-Hydrat	$Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$		286,15		
Natriumhydrogenkarbonat	$NaHCO_3$		84,01		
Natriumzyanid	NaCN	1	49,01		
Natriumzyanat	NaCNO		65,01		
Natriummetasilikat	Na_2SiO_3		122,09		
Natriumfluorid	NaF	2	41,99		
Nickel(II)-oxid	NiO		74,69	78,6 Ni	1,3
Nickel(III)-oxid	Ni_2O_3		165,38	71,0 Ni	1,4
Nickel(II)-hydroxid	$Ni(OH)_2$		97,20	63,3 Ni	1,6
Nickel(II)-chlorid-6-Hydrat	$NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$		237,70	24,7 Ni	4,1
Nickel(II)-sulfat-6-Hydrat	$NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$		262,85	22,3 Ni	4,5
Nickel(II)-sulfat-7-Hydrat	$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$		280,86	20,9 Ni	4,8
Nickel(II)-fluoroborat	$Ni(BF_4)_2$		232,33	25,3 Ni	3,9
Nitrosylchlorid	NOCl		65,46		

1	2	3	4	5	6
Orthophosphorsäure	H_3PO_4	2	98,00		
Diphosphorsäure	$H_4P_2O_7$		177,98		
Palladium(II)-chlorid-6-Hydrat	$PdCl_2 \cdot 6\ H_2O$		213,65	49,9 Pd	2,0
Platin(II)-chlorid	$PtCl_2$		266,16	73,4 Pt	1,4
Quecksilber(I)-chlorid	Hg_2Cl_2	2	472,13	84,9 Hg	1,2
Quecksilber(II)-chlorid	$HgCl_2$	1	271,52	73,8 Hg	1,4
Quecksilber(II)-nitrat-1-Hydrat	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	1	280,64	71,5 Hg	1,4
Quecksilber(II)-zyanid	$Hg(CN)_2$	1	252,65	79,4 Hg	1,3
Kaliumtetrazyanomerkurat	$K_2[Hg(CN)_4]$	1	382,87	52,4 Hg	1,9
Rhodium(III)-chlorid-4-Hydrat	$RhCl_3 \cdot 4\ H_2O$		281,35	36,6 Rh	2,7
Salpetersäure	HNO_3	2	63,02		
Salzsäure	HCl	2	36,46		
Schwefelsäure	H_2SO_4	2	98,08		
Silberchlorid	AgCl		143,34	72,3 Ag	1,7
Silbernitrat	$AgNO_3$	2	169,89	63,5 Ag	1,6
Silbersulfid	Ag_2S		247,82	87,1 Ag	1,1

1	2	3	4	5	6
Silberzyanid	$AgCN$	1	133,90	80,6 Ag	1,2
Kaliumdizyanoargentat	$K[Ag(CN)_2]$	1	199,01	54,2 Ag	1,8
Natriumdizyanoargentat	$Na[Ag(CN)_2]$	1	182,87	58,9 Ag	1,7
Strontiumsulfat	$SrSO_4$	2	183,70		
Zinkoxid	ZnO	2	81,38	80,3 Zn	1,2
Zinkhydroxid	$Zn(OH)_2$	2	99,40	65,8 Zn	1,5
Zinkchlorid-$1\frac{1}{2}$-Hydrat	$ZnCl_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$	2	163,27	40,1 Zn	2,6
Zinksulfat-7-Hydrat	$ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	2	287,55	22,7 Zn	4,4
Zinkphosphat	$Zn_3(PO_4)_2$	2	386,05	50,8 Zn	2,0
Zinkdiphosphat	$Zn_2P_2O_7$	2	305,68	43,1 Zn	2,3
Zinkkarbonat	$ZnCO_3$		125,39	52,2 Zn	1,9
Zinksulfid	ZnS		97,44	67,1 Zn	1,5
Zinkfluoroborat	$Zn(BF_4)_2$	2	238,99	27,3 Zn	3,7
Zinkzyanid	$Zn(CN)_2$	1	117,42	55,7 Zn	1,8
Natriumtetrazyanozinkat	$Na_2[Zn(CN)_4]$	1	215,45	30,4 Zn	3,3
Natriumtetrahydroxozinkat	$Na_2[Zn(OH)_4]$	2	179,39	36,5 Zn	2,7
Zinn(II)-oxid	SnO		134,70	88,1 Sn	1,1
Zinn(IV)-oxid	SnO_2		150,70	78,8 Sn	1,3

1	2	3	4	5	6
Zinn(II)-hydroxid	$Sn(OH)_2$		152,72	77,7 Sn	1,3
Zinn(IV)-hydroxid	$Sn(OH)_4$		186,74	63,6 Sn	1,6
Zinn(II)-chlorid-2-Hydrat	$SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$	2	225,65	52,6 Sn	1,8
Zinn(II)-sulfat	$SnSO_4$	2	214,76	55,3 Sn	1,8
Zinn(II)-fluoroborat	$Sn(BF_4)_2$	2	229,29	40,6 Sn	2,5
Natriumstannat-3-Hydrat	$Na_2SnO_3 \cdot 3\ H_2O$	2	266,75	44,5 Sn	2,2

Chemische Bezeichnung	Formel	Gift-abteilung	Gefahren-klasse	Molare Masse g/mol
1	2	3	4	5
Azeton	CH_3-CO-CH_3		B I	58,08
Azetophenon (Methylphenylketon)	C_6H_5-CO-CH_3		A III	120,14
Benzalazeton	C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3			146,18
Brenzkatechin (1,2-Dihydroxybenzen)	$C_6H_4(OH)_2$			110,11
Butin-(2)-diol-(1,4)	CH_2OH-C≙C-CH_2OH			86,04
Diethylether (Ether)	C_2H_5-O-C_2H_5		A I	74,12
Essigsäure (Ethansäure)	CH_3COOH	2		60,05
Ethylalkohol (Ethanol)	C_2H_5OH		B I	46,07
Ethylendiamin	H_2N-CH_2-CH_2-NH_2			60,09
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	$\left[(HOOC\text{-}CH_2)_2\text{-}N\text{-}CH_2\text{-}\right]_2$			292,23
Formaldehyd (Methanal)	HCHO	2	B III	30,03
Hydroxylaminsulfat	$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$	2		164,15
3-Hydroxychinolin	$C_9H_6N(OH)$			145,08
Kalziumzitrat (Trikaliumzitrat)	$C_3H_4OH(COOK)_3 \cdot H_2O$			324,41
Kaliumnatriumtartrat	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\ H_2O$			282,21
Methylalkohol (Methanol)	CH_3OH	2	B I	32,04

1	2	3	4	5
Naphthalinsulfonate	z. B. $C_{10}H_7SO_3Na$			230,22
β-Naphthanol (2-Hydroxynaphthalin)	$C_{10}H_7OH$			144,17
Natriumazetat (Natriumethanat)	CH_3COONa			82,04
Natriumzitrat	$2\ C_3H_4OH(COONa)_3 \cdot 11\ H_2O$			714,08
Oxalsäure (Ethandisäure)	$(COOH)_2$	2		90,04
Perchlorethylen (Tetrachlorethen)	$Cl_2C=CCl_2$			165,82
Phenolsulfonsäure	$HO\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H$	2		174,16
Polyethylenoxid (Polyethylenglykol)	$(\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-})_n$			
Polypropylenoxid (Polypropylenglykol)	$(\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\text{-}O\text{-})_n$			
Polyvinylalkohol	$(\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}\text{-})_n$			
Saccharin (o-Sulfobenzoesäureamid)	$C_6H_4(CO)(SO_2)(NH)$			183,18
Salizylsäure (2-Hydroxybenzoesäure)	$C_6H_4(OH)COOH$			138,12
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4			153,84
Trichloressigsäure	$CCl_3\text{-}COOH$			163,40
Trichlorethylen (Trichlorethen)	$Cl_2C=CHCl$			131,40
Triethanolamin	$N(CH_2\text{-}CH_2OH)_3$			149,19
Zitronensäure (2-Hydroxypropan-trikarbonsäure-(1,2,3))	$C_3H_4OH(COOH)_3$			192,12

Sachwörterverzeichnis

Abproduktenordnung 469, 472
Absaugeinrichtungen 428
Abscheidungsäquivalent 58
Abscheidungsgeschwindigkeit 62
Abscheidungspotential 38, 53
Abscheidungsprobe 114
ABS-Polymerisate 326, 330
-, Metallisieren 334
-, Vorbehandlung 331
Abstoffarme Technologien 461
Abwasser 461
-, Entgiftung 465, 466
-, Reinigung 463
-, Schlußreinigung 468
Adhäsion 127, 160, 164
Adsorption 161, 164
Adsorptionsfärben von Aluminiumoxidschichten 352
Aktivieren von Plaste 326, 332, 333
Aktivität 23
Alkalische Reiniger 163
-, Grundbestandteile 167
-, Verfahren 169
Aluminiumelektrolyt 336
Aluminiumlegierungen 338, 344, 345, 346
Aluminiumoxydation 338
-, chemisch 339
-, elektrolytisch 339, 340
-,-, Eigenfärbungen 356
-,-, GS-Verfahren 341, 350
-,-, GSX-Verfahren 341, 355
-,-, Kleinteile 353
-, unter Funkenentladung 356
Aluminiumschichten 336
Amperestundenzähler 110, 116, 436
Ampholyt 25
Amylnitritinhalation 458
Analyse
-, atomabsorptionsspektrographisch 113
-, gravimetrisch 111
-, ionenintensive Elektroden 113
-, kolorimetrisch 112
-, komplexometrisch 112
-, polarographisch 113
-, tritrimetrisch 111
-, volumetrisch 111
Anaphorese 37
Anodenbelag
-, Kupfer 221, 224, 228
-, Silber 310
-, Zinn 299, 303, 304
Anodenpassivität 27, 48
Anodenwerkstoff
-, Chromelektrolyte 263
-, Goldelektrolyte 311
-, Legierungselektrolyte 316
Anodischer Schutz 68
Antihavarieordnung 460
Äquivalent
-, elektrochemisches 58
-, molare Masse 58, 76
Äquivalentleitfähigkeit 87
Äquivalentmenge 76
Aräometer 108
Arbeitsschutz 451
-, Belehrung 452
-, Kleidung 453
-, Kontrollbuch 452
-, Verordnungen 451
Arrheniustheorie 24
Atemschutzfilter 454
Atmosphärentyp 64

Atombindung, polarisierte 20
Aufrauhen beim Verchromen 270
Ausfällen
-, Eisen im Nickelelektrolyt 236, 245
-, Fremdmetalle im zyanidischen Zinkelektrolyt 283, 284
-, Natriumkarbonat im zyanidischen Kupferelektrolyt 226
-, Zink im Nickelelektrolyt 245
Ausschleppverlust 204
Autoprotolyse 25

Basekonstante 30
Befähigungsnachweis für Giftbeauftragte 458
Behälter 414
-, Chromnickelstahl 415
-, Plast 415
-, Stahl 414
Beheizung 417
-, Arten 418
-, Berechnung 418
Beizen
-, ABS 331, 333
-, Aluminium 193
-, Blei 194
-, Gußeisen 189
-, korrosionsbeständige Stähle 190
-, Kupfer und Kupferlegierungen 191
-, Stahl 178
-, Zink 194
-, Zinn 194
Beizentfetten 196
-, Aluminium 197
-, Stahl 196
Beizverfahren
- chemisch 178
-,-, Phosphorsäure 183
-,-, Salpetersäure 182
-,-, Salzsäure 180
-,-, Schwefelsäure 180
-, elektrolytisch 183
-,-, in alkalischen Elektrolyten 186
-,-, in Salzschmelzen 186
-,-, katodisch 184
-,-, katodisch/anodisch 184
-,-, mit Metallabscheidung 185
-,-, Mittelleiterverfahren 184
Belagfreies Nachverdichten 353, 357
Belagskorrosion 65, 67
Belüftungselement 65, 67
Benetzung 165
Berührungskorrosion 65
Beschleunigungsmittel, Phosphatierverfahren 324
Biegeprobe 122
Blauchromatieren von Zink 366
Bleianoden
-, Bleielektrolyt 306
-, Chromelektrolyt 263
-, Kupferelektrolyt, schwefelsaure 219
Bleielektrolyte 305
Böhmit-Verfahren 339
Brennen 191
Brönstedtheorie 25
Bruchdehnung 121
Brünieren 360
Bügelabreißmethode 109
Bürsten 145, 148, 150

CASS-Test 131
Chemische Metallabscheidung 322
-, Ionenaustauschverfahren 322, 328
-, Reduktionsverfahren 322, 323 326, 334
Chemisorption 161
Chloridgehalt, schwefelsaurer Kupferelektrolyt 220, 221
Chromatieren 364
-, Aluminium 368
-, Kadmium 366
-, Kupfer 369
-, Silber 369
-, Zink 366
Chromelektrolyte 258
Chromsäuregeschwüre 457

Chromschichten
-, Eigenschaften 250, 253
-, Poren 243, 266, 268
-, Risse 243, 254, 266, 267, 273
Chromverbindungen, dreiwertig
-, in Chromatierlösungen 364
-, in Chromelektrolyten 259, 265, 272
Corrodkote-Test 132
Coulombsches Gesetz 23
Coulometer 116
Coulometerelektrolyt 117
Coulometrische Schichtdickenmessung 136
Cronak-Verfahren 367
Cuprodekapieren 174, 176

Deckfähigkeit 90
-, Chromelektrolyt 257
Deckstromdichte 91, 257
Dehnung 121
Dekapieren 203
Diaphragma 37
Dichte 108
Dichteprüfung 108
Diffusionspolarisation 45
Diffusionsüberspannung 45
Dipolcharakter 20
Dispersion 74, 165
Dispersionshärte 104
Dispersionsharte Schichten 103
Dissoziation, elektrolytische 19
Dissoziationsgrad 22
Dissoziationskonstante 22
Doppelnickel 242
Doppelschicht, elektrochemische 38
Dornbiegeprobe 122
Dosieren 110
Dreifachnickel 242
Duktilität 100, 121
Durchtrittspolarisation 47
Durchtrittüberspannung 47

Edelmetallschichten 306, 307
Edwardsprobe 122
Eigenfärbung von Aluminium elektrolytisch 356
Einebnung 94
-, echte 96
-, geometrische 96
-, Kupferelektrolyt 217, 221
-, Nickelelektrolyt 240
-, Zinkelektrolyt 272, 287
Einebnungsbestimmung 120
Einmetallanoden, Legierungselektrolyte 315
Eisenelektrolyte 411
-, Chloridelektrolyt 411
-, Fluoroboratelektrolyt 412
Elektrodenarten 33
Elektrodenpotential 37
Elektrodenpotential-Stromdichte-Kurven 50
Elektroformung 406
Elektrolytansatz, Berechnungen 84
Elektrolytbewegung 424
Elektrolyte
-, Aluminium 335
-, Blei 304
-, Chrom 260, 261, 262, 267, 274
-, Gold 311
-, Eisen 411
-, Kadmium 291
-, Kupfer 217, 222, 229, 231
-, Legierungen 316
-, Messing 317
-, Nickel 236, 248, 249
-, Nickel - Eisen 318, 319
-, Silber 308
-, Zink 276, 279, 280, 285, 286, 288
-, Zinn 297, 302
-, Zinn - Blei 320
Elektrolytkorrektur, Berechnungen 84
Elektrolytproben 457
Elektrolytprüfung 106
Elektrophorese 37
Ematal-Verfahren 356

Emulsionen 164
Entfetten 159
-, alkalisch Reinigen 163
-,-, Entfettungsvorgang 166
-, elektrolytisch 171
-,-, anodisch 172
-,-, katodisch 172
-,-, katodisch/anodisch 172
-, manuell 177
-, mit Ultraschall 175
-, organische Lösemittel 161
Entfettungselektrolyte 173
Entgiften, Abwässer 465, 466
Entmetallisieren 210
-, chemisch 210
-, elektrolytisch 210
Epitaxie 98
Erosion 63
Erste Hilfe 458, 472
Expositionszeit, Berechnungen 61

Faraday-Konstante 58
Faradaysche Gesetze 57
Färben
-, Aluminiumoxidschichten 349, 352, 356
-,-, Adsorptionsverfahren 349, 352
-,-, elektrolytisch 357
-, Kupfer 362, 371
-, Messing 370, 371
-, Silber 370, 371
Fehler, Ursache und Beseitigung
-, Verchromen 270
-, Verkupfern
-,-, schwefelsaurer Elektrolyt 221
-,-, zyanidischer Elektrolyt 227
-, Vernickeln 244
-, Versilbern 309
-, Verzinken
-,-, schwachsaurer Elektrolyt 289
-,-, zyanidischer Elektrolyt 283
-, Verzinnen
-,-, alkalischer Elektrolyt 303
-,-, schwefelsaurer Elektrolyt 300

Feilprobe 127
Fernschutzwirkung 68
Festigkeit 121
Fettschichten 160
-, Dichte 163
-, Polarität 164
Filter 425
-, Arten 425
-, Hilfsmittel 427
-, Mittel 427
-, Pumpen 427
Freibewitterung 130
Fremdsäure, Chromelektrolyt 251, 252, 255
Füllstandsregelung 438

Galvanikgleichrichter 429
-, Selenplatten 429
-, Siliziumgleichrichterelemente 431
Galvanisierautomaten 447
Galvanisieren von Gestellteilen 213, 446
Galvanisieren von Kleinteilen 214, 443
Galvanisiergestelle 440
Galvanisier-Glockenapparat 443
Galvanisier-Glockentrommelapparat 445
Galvanisier-Trommelapparat 444
Galvanoformung 406
Galvanoplastik 406
Gefüge 97
Gestellisolierung 442
Gesundheitsschutz 451
Giftgesetz 456, 457, 458, 471
Gitterenthalpie 31
Glanz 101, 129
Glänzen und Entgraten 198
-, chemisch 201
-, elektrolytisch 198
Glanzkadmiumelektrolyt
-, schwefelsaurer 295
-, zyanidisch 292

Glanzkupferelektrolyt
-, schwefelsauer 217, 220
-, zyanidisch 222
Glanznickelelektrolyt 235
Glanzzinkelektrolyt
-, schwachsaurer 287
-, zyanidfrei 285
-, zyanidisch 280
Glanzzinnelektrolyt, schwefelsauer 298
Glaselektrode 40
Gleichstrom-Mengenmeßgeräte 435
Gleitschleifen 154
Goldanoden 311
Goldelektrolyte 311
Goldlegierungen 310, 316
Grenzflächenspannung 165
Grenzflächenvorgänge 160
Grenzgehalte 464
Grenzstromdichte 54
GS-Verfahren 341, 350
GSX-Verfahren 341, 355

Haftfestigkeit 127
-, Prüfung 127
Hartanodisieren von Aluminium 354
Härte 102
-, Bestimmung 124
Hartstoffe 104
Heißphosphatieren 360, 361
Heißwassersealing 348, 353
Heizeinrichtungen
-, Dampf und Heißwasser 419
-, elektrisch 421
Hohlgalvanoplastik 406
Hullzelle 114
Hydratation 21
Hydratationsenthalpie 21
Hydrat-Ion 21
Hydrolyse 30
Hydronium-Ion 20
Hydronium-Ionenkonzentration 25
Hydroxozinkatkomplex 282, 285

Indikatoren 106
Inhibitoren 100
Ionenaustausch-Kreislaufanlage 467
Ionenaustauschverfahren 466
Ionenbeziehung 20
Ionenprodukt des Wassers 26
Ionenwertigkeit 20

Kadmiumanoden 293
Kadmiumelektrolyte
-, saure 294
-, zyanidische 292
Kalomelelektrode 39
Kaltphosphatieren 360
Karbonatgehalt, zyanidischer Kupferelektrolyt 226
Kataphorese 37
Katodenpotential-Stromdichte-Kurven 51
Katodischer Schutz 68
Kavitation 63
Keimbildung 97
Keimwachstum 97
Kerngalvanoplastik 406
Klimagebiete 64
Kohäsion 164
Kolloide 74
Kompensationsschaltung nach POGGENDORF 39
Kontaktkorrosion 65, 68
Kontraktometer 123
Konzentrationsmaße 76
Körperschutzmittel 453
Korrosionsarten 64
Korrosionsgeschwindigkeit 66
Korrosionsprüfung 129
Korrosionsschutz
-, aktiver 69
-, passiver 69
-, temporärer 69
Korrosionstyp 67

Korrosionsverlust 66
Kristallit 97
Kugelpolieren 154
Kühlung 422
Kupferanoden 219, 224
Kupferelektrolyte
-, Diphosphat 229
-, Fluoroborat 230
-, schwefelsaure 217
-, zyanidische 222
Kupferzwischenschicht 216, 217, 233, 334
Kurzzeitkorrosionsprüfung 130

Landeskulturgesetz 461, 469, 470
Legierungsabscheidung 56, 313
Legierungsanoden 316
Legierungselektrolyte
-, Kupfer - Zink 317
-, Nickel - Eisen 318
-, Typen 316
-, Zinn - Blei 320
Legierungsschichten 313
Leitfähigkeit, elektrische 87, 100, 109, 125
Leitsalz 88
Leitschicht 125, 323, 326, 328 329, 334
Linearabtrag 66
Lochfraß 64
Lokalelement 66
Loschmidt-Zahl 75
Lösemittel, organische 161
Löslichkeit 79
Löslichkeitsprodukt 79
Lösungsarten 74

MAK-Werte 452
Masseprozent 76
MBV-Verfahren 339
Meßgeräte, elektrische 434
Messingelektrolyt 317
Metall-Ionenkonzentration 53
Metallisieren von Plasten 329, 399
-, Anwendungsgebiete 335
-, chemisch reduktiv (Leitschicht) 329, 334
-, elektrolytisch 334
-, Vorbehandlung 331
Metallträger 82
Mikrohärte 124
-, Bestimmung 124
Mikrounebenheit 101
Mischungskreuz 80
Mischungsrechnung 80
Mol 76
Molalität 76
Molarität 76
Molprozent 76
Motorzähler 436

Nachverdichten von Aluminiumoxidschichten 348, 353
Nernstsche Gleichung 41
Netzmittel 82, 165
Neutralisation 30
Neutralisieren 202
Nickelallergie 457
Nickelanoden 238
Nickel-Eisen-Elektrolyt 318
Nickelelektrolyte
-, Fluoroborat 248
-, Schwarz 249
-, Sulfamat 247
-, Sulfat 235
Nickelschichten
-, Eigenschaften 232
-, Innere Spannungen 1. Art 240, 241
-, Mikrohärte 241
-, Schwefelgehalt 241
-, Seidenmatte 243
Normalität 77

Oberflächenspannung 109, 166
-, Bestimmung 109
Oillardtest 127
Oxidschicht
-, Aluminium 338, 346, 349

-, Stahl 361
Oxydieren
-, Aluminium 338
-,-, chemisch 339
-,-, elektrolytisch 338, 340
-, Stahl 361

Palladiumschichten 313
Phosphatieren 357
Phosphatschichten 358
pH-Papier 106
pH-Wert 105
-, Berechnung 26
-, Bestimmung 105
-, Regelung 108
Plastmetallisieren 329
Platinschichten 313
Polarisation 45, 48
Polarisationsspannung 49
Polieren 145, 150
-, Körper 156
-, Lösungen 157
-, Mittel 146
-, Ringe 149
-, Scheiben 149
Polwechsel, zyanidischer Kupferelektrolyt 223, 227
Poren
-, Chromschicht 266, 268
-, Nickelschicht 240, 246
Porösverchromung 273
Potential 37
Probenahme 105, 110
Programmsteuerung
-, fixe 348
-, flexible 449
Protolyse 20, 25
Protonenakzeptor 25
Protonendonator 25
Pufferlösungen 32
Pufferung 32

Querschliff, metallographischer 137
-, Gefügeuntersuchung 98
-, Schichtdickenmessung 137

Rauheit 95
Reaktionspolarisation 46
Reaktionsüberspannung 46
Reduktionsverfahren 322, 334
Rhodiumschichten 312
Rißnetzwerk in Chromschichten 254, 266, 273
Rißzahl von Chromschichten 266, 267
Rotationsgleitschleifen 154
-, Apparate 158
Rücklösung von Aluminium 342

Salzsprühtest 130
Säure-Base-Theorie 24
Säurekonstante 30
Schadstoffkonzentration 461, 474
Schichtdickenberechnung 61
Schichtdickenbestimmung 133
-, zerstörend 133
-,-, Ablösemethode 133
-,-, coulometrisch 136
-,-, Querschliff 137
-,-, Strahlmethode 136
-,-, Tüpfelmethode 133
-, zerstörungsfrei 138
-,-, ionisierende Strahlung 141
-,-, magnetinduktiv 139
-,-, magnetisch 139
-,-, thermoelektrisch 141
-,-, Wirbelstrommethode 140
Schichteigenschaft 98, 100
Schleifen 144
-, Bänder 148
-, Emulsionen 147
-, Fein 150
-, Grob 150
-, Körper 155
-, Lösungen 156
-, Maschinen 150

-, Mittel 145
-,-, Korngrößen 146
-, Pasten 147
-, Scheiben 148
Schutzgüte 451, 470
Schwarzchromatieren 368
Schwarzfärben 353, 357, 361, 364 368, 370, 371
Schwarzoxydieren 361
Schwarzverchromung 274
Schwefeldioxidprobe 131
Selbstregulierende Chromelektrolyte 262
Selektive Rückgewinnung 462
Silberanoden 309
Silberelektrolyte 308
Silberschichten 307
Sozialistische Prinzipien des Gesundheits- und Arbeitsschutzes 451
Spannung, innere 100
-, Bestimmung 122
Spannungsmesser 435
Spannungsreihe, elektrochemische 42
Spiralkontraktometer 123
Spreitung 165
Spritzentfetten 169
Spülen 203
-, Methoden 205
-, Wasser 204
Spültechnik 462
Stalagnometer 109
Standardpotential 39
Staubabscheider 455
Störstellen 100, 102
Störstellendichte 100, 102
Strahlmethode 136
Streifenkontraktometer 109
Streufähigkeit 91
-, Bestimmung 118
-, Chromelektrolyte 257
Stromausbeute 55, 59, 88
-, Bestimmung 116
-, Chromelektrolyte 255
Stromdichte 92
-, Bestimmung 110
-, Sonden 110
-, Verteilung 92
Strommesser 434
Stromschlüssel 39
Struktur 97
Strukturtypen 97
Suspension 74

Taktzeit 448
Tauchentfetten 169
Technologien
-, Abscheiden metallischer Schichten 375
-, Erzeugen nichtmetallischer Schichten 401
-, Metallisieren von ABS-Plasten 399, 400
-, Vorbehandlung
-,-, chemisch und elektrochemisch 374
-,-, mechanisch 149
Temperaturregeleinrichtungen 437
Tenside 166
-, anionenaktive 169
-, nichtionogene 168
Thermodiffusion (Legierungsbildung) 315
Topographie 98
Torsionsprobe 127
Trennlösung 407
Trennschicht 407
Trenntransportautomaten 448
Tri-Merkblatt 455
Trocknen 208
-, Gestellteile 208
-, Kleinteile 209
Trommelpolieren 154
-, Apparate 159
Tüpfelmethode 133
Tüpfelverfahren 143

Überspannung 45, 48
Umpoleinrichtungen 270, 433

Umpolzyklus, zyanidischer Kupferelektrolyt 223
Umweltschutz 461
-, gesetzliche Bestimmungen 461, 470, 471

Verbleien 305
Verbundtransportautomaten 447
Verchromen
-, dekoratives 265, 368
-, technisches 268, 393
Vergolden 310
Verkadmen 291, 391, 394
Verkupfern
-, chemisch reduktiv 326
-, elektrolytisch 215, 383
-, Zinkdruckguß 224
Vermessingen 317
Vernickeln
-, Aluminium 235
-, chemisch reduktiv 324
-, elektrolytisch 234, 385, 394, 398
-, mikroporig, mikrorissig 243
Verquicken 308, 329
Verschleißfestigkeit 103
-, Bestimmung 128
Versilbern 307
Verstählen 411
Verunreinigungen 159
Verzinken 276, 389, 390, 396
Verzinnen 297, 392, 395
Vibrationsgleitschleifen 154
-, Apparate 158
Viskosität, dynamisch 163
Volumenprozent 76

Wärmeübertrager 419
Wasserarten 71
Wasseraufbereitung 72
Wassergesetz 472
Wasserhärte 72
Wasserstoffelektrode 39
Wasserstoffüberspannung 48
Wasserstoffversprödung 89
Wechselstromfärben von Aluminium 356
Wechseltauchprüfung 131
Weißrost 65, 275
Werkstückbewegung 424
Werkstoffrückgewinnung 462, 467, 469
Whisker 300
Widerstandspolarisation 47
Widerstandsüberspannung 47
Winkelschwäche 408
Wirkungsgrad 59
Wissenschaftliche Arbeitsorganisation 451
Wofatit 73

Zementration 44
Zentrifuge 472
Zinkanoden 282, 286
Zinkelektrolyte 276
-, alkalisch zyanidfreie 285, 286
-, alkalisch zyanidische 280
-, saure 279
-, schwachsaure 288
-, Stromausbeute 288
Zinkschichten 275
Zinnanoden 299
Zinn-Blei-Elektrolyt 320, 321
Zinnelektrolyte 297
-, alkalische 301
-, schwefelsaure 298
Zinnschichten 297
Zyanidvergiftung 458
Zyanocupratkomplexe 225
Zyanozinkatkomplexe 282

Im gleichen Verlag ist erschienen:

Oberflächenvorbehandlung und metallische Beschichtung

Analytik - Prüfmethoden

Dr. rer. oec. PETER MAASS und Dr.-Ing. PETER PEISSKER

208 Seiten mit 50 Bildern und 33 Tabellen
16,5 cm x 23 cm
Broschur, DDR 28,- M, Ausland 30,- DM
Bestell-Nr.: 541 755 5

Die Analytik der Oberflächenvorbehandlung und der metallischen Beschichtung für den Korrosionsschutz soll durch ihre Methoden der Kontrolle, Prüfung und Messung zur besseren Nutzung der eingesetzten Materialien, Roh- und Hilfsstoffe, Energieträger und Arbeitsmittel beitragen. Dabei sollen die quantitativen und qualitativen Produktionsleistungen sowie die Gebrauchseigenschaften der Schutzschichten erhöht, die Erzeugnisqualität und der Umweltschutz verbessert und der Arbeitszeitaufwand gesenkt werden.

Die im vorliegenden Buch dargestellten Methoden der Analytik sind Mindestforderungen und wesentliche Voraussetzung für die Effektivität der zur Anwendung kommenden Verfahren.

Bestellungen nehmen alle Buchhandlungen entgegen.

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG